00034063

BOMBAY BRANCH
OF THE
Royal Asiatic Society.
CLASS 24

Digitized with financial assistance from the
Government of Maharashtra
on 28 March, 2016

PARIS. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Mignon. 2

TRAITÉ

DE CHIMIE

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

PAR

J. PELOUZE

Membre de l'Institut,
président de la Commission
des monnaies.

E. FREMY

Membre de l'Institut,
professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

TROISIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

34063 ac

TOME QUATRIÈME Vol 4.

CHIMIE ORGANIQUE

I

ANALYSE. ACIDES. ALCALOÏDES. CORPS NEUTRES.

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1860

00034063

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

CHIMIE ORGANIQUE

Parmi les corps simples dont les propriétés ont été examinées dans la première partie de cet ouvrage, quatre seulement composent presque toutes les substances végétales et animales; ce sont : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Dans des cas assez rares, le soufre, le phosphore, le chlore, l'iode, le fer, et quelques autres métaux, entrent dans la constitution des matières organiques.

On donne le nom de *principe immédiat organique* à tout corps dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer la nature d'une manière évidente.

Les principes immédiats organiques existent rarement à l'état de pureté dans les êtres organisés; on doit, pour les étudier convenablement, les séparer des autres principes immédiats avec lesquels ils se trouvent mélangés. La partie de la chimie organique qui traite de la séparation des principes immédiats organiques a reçu le nom d'*analyse organique immédiate*.

L'analyse immédiate des matières organiques présente beaucoup plus de difficultés que l'analyse des substances minérales. Les substances organiques sont en effet éminemment mobiles et s'altèrent sous l'influence de la chaleur, des alcalis ou des acides concentrés. Dans une analyse minérale, on peut toujours, au moyen de réactifs énergiques, détruire l'individualité de l'espèce que l'on examine et en reconnaître ensuite les éléments; tandis que dans l'analyse immédiate organique, l'espèce étant une fois détruite, il est ordinairement impossible d'apprécier, d'après les résultats de l'altération, la nature du corps qui a été décomposé. Aussi, dans l'analyse organique immédiate, les réactifs neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles essentielles agissant surtout comme dissolvants, sont-ils à peu près les seuls corps que l'on puisse employer pour isoler les principes immédiats.

On ne peut se servir d'acides ou d'alcalis que lorsqu'il s'agit de séparer des corps doués d'acidité ou d'alcalinité.

L'action de la chaleur n'est employée qu'avec les plus grandes précautions ; en effet, si elle détermine quelquefois la volatilisation d'un certain nombre de principes immédiats, souvent aussi elle modifie et décompose les corps organiques.

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS L'ÉTUDE DES CORPS ORGANIQUES.

Les modifications que les corps organiques éprouvent par l'action de quelques réactifs ont été étudiées avec le plus grand soin dans ces dernières années, et ont mis en évidence un certain nombre de caractères communs qui ont permis de créer des *séries chimiques* et de classer les substances organiques en groupes caractérisés par les dédoublements que les corps éprouvent sous l'influence des réactifs.

Ces séries chimiques servent de base à la classification que Gerhardt a adoptée dans son *Traité de chimie organique*, traité qui nous a été bien précieux, puisqu'en nous présentant tous les faits qui se trouvent disséminés dans un grand nombre de recueils publiés en France et à l'étranger, il nous permettait de choisir facilement ceux qui nous paraissaient les plus importants, et sur lesquels nous voulions appeler particulièrement l'attention de nos lecteurs.

Tout en reconnaissant l'importance des séries chimiques, nous avons cru devoir conserver la classification qui a été suivie dans les deux premières éditions de cet ouvrage ; elle n'exige pour être comprise aucune connaissance préalable de chimie organique, et présente l'avantage de réunir dans les mêmes groupes des corps qui offrent entre eux de grandes analogies au point de vue de l'histoire naturelle et des applications industrielles. Cette classification ne nous empêchera pas d'appeler l'attention sur certaines séries intéressantes qui ont pour base les réactions chimiques. Et de même qu'après avoir fait l'étude des corps simples, nous avons toujours fait ressortir les analogies que ces corps présentent entre eux et dans leurs combinaisons correspondantes ; de même aussi, dans l'étude des corps organiques, nous aurons le soin de mettre en évidence les caractères généraux des séries chimiques dont l'existence nous paraît incontestable.

Les corps organiques seront étudiés dans l'ordre suivant :

Acides qui existent dans les végétaux.

Alcalis organiques.

Corps neutres — Ligneux — Amidon — Dextrine, etc. — Gommes — Sucres.

Alcools.

Huiles essentielles. — Carbures d'hydrogène.

Résines.

Corps gras.

Matières colorantes.

Substances produites par l'organisation animale.

Comme les applications industrielles d'un corps sont fondées sur l'ensemble de ses propriétés, nous aurons toujours le soin de placer à la suite de l'étude chimique des différentes matières organiques leurs applications industrielles, qui ne peuvent être comprises que lorsqu'on se rappelle leurs caractères généraux.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS ORGANIQUES.

Action de la chaleur sur les substances organiques.

Toutes les matières organiques sont décomposées lorsqu'on les soumet à l'influence d'une température suffisamment élevée. Les substances qui paraissent résister le mieux à l'action de la chaleur sont elles-mêmes détruites quand on les maintient pendant longtemps à une chaleur rouge.

Lorsqu'au lieu de porter brusquement une matière organique à une température élevée, on la chauffe avec précaution, on observe, suivant la nature de la substance, trois ordres de phénomènes :

1° Elle distille sans altération : tels sont l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acide acétique, etc.

2° Une partie se volatilise, tandis que l'autre se décompose : tels sont l'acide oxalique, l'indigotine, etc.

3° Elle s'altère complétement : tels sont l'amidon, la gomme, le sucre, les résines, etc.

Les corps qui appartiennent à la première série sont extraits, dans une analyse organique immédiate, au moyen de la distillation : pour les isoler, on peut même exposer la substance qui les contient à une tem-

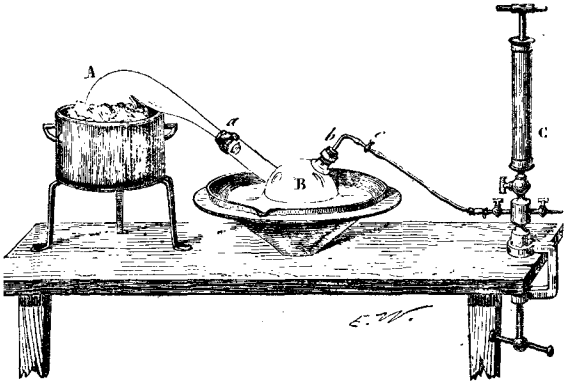


Fig. 1.

A. Cornue. — B. Récipient. — C. Pompe. — *a*. Bouchon. — *b*. Tube de plomb. — *c*. Robinet.

pérature supérieure de quelques degrés à leur point d'ébullition. Les corps de la deuxième série ne peuvent être soumis à une température

plus élevée que celle à laquelle ils distillent, car alors ils s'altèrent complétement; mais on peut opérer leur distillation à une température inférieure à leur point d'ébullition, soit en les chauffant en présence d'un gaz ou de la vapeur d'eau, soit en les distillant dans le vide (*fig.* 1). C'est en chauffant certaines huiles essentielles avec de l'eau que l'on parvient à les distiller au-dessous de leur point d'ébullition, sans les altérer. On a pu également distiller dans le vide plusieurs corps gras qui sont décomposés en partie, lorsqu'on essaye de les distiller sous la pression ordinaire. (M. Chevreul.)

Nous ferons connaître ici les observations générales qui ont été faites sur l'action que la chaleur exerce sur les substances de la troisième série, c'est-à-dire sur celles qui se décomposent complétement par l'action de la chaleur.

On admet généralement qu'une substance organique est d'autant plus volatile qu'elle est plus oxygénée : ainsi les acides organiques qui contiennent à l'état anhydre 3 ou 5 équivalents d'oxygène sont généralement volatils. Mais ceux qui contiennent un plus grand nombre d'équivalents d'oxygène se décomposent par l'action de la chaleur. Les corps neutres qui, comme le sucre, l'amidon, le ligneux, sont très oxygénés, se détruisent également lorsqu'on les chauffe.

Les substances organiques, décomposables par la chaleur, dégagent des matières volatiles et gazeuses et laissent un résidu de charbon.

Les matières volatiles produites par la distillation des corps organiques sont, en général, de l'eau, de l'acide acétique, des acides très variables, des corps goudronneux, de la naphtaline, des carbures d'hydrogène liquides, etc.

Les gaz sont l'acide carbonique, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, et, de plus, l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque lorsque les corps organiques sont sulfurés et azotés.

La distillation sèche d'une matière organique peut être partagée en trois périodes différentes. Dans la première période, il se forme de l'acide carbonique, de l'eau, des liquides inflammables et des acides dont les formules sont assez simples; dans la deuxième, il se forme des corps résultant de la décomposition des produits de la première période ; dans la troisième, on n'obtient que du charbon et un mélange gazeux formé principalement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, de gaz oléfiant et de gaz des marais. (M. Liebig.)

On a donné le nom générique de *corps pyrogénés* aux substances qui résultent de l'action du feu sur les matières organiques.

Pendant longtemps il a été impossible d'établir une comparaison entre les corps pyrogénés et ceux qui leur ont donné naissance; mais dans ces dernières années on a pu déterminer avec une grande précision les lois de la formation des corps pyrogénés. (Pelouze.)

Pour trouver le rapport qui lie le corps pyrogéné à celui qui l'a engendré, on s'est appliqué d'abord à opérer la distillation des corps organiques

à une température aussi basse que possible, et dans des conditions telles, qu'il fût possible de déterminer cette température au moyen d'un thermomètre, et de la prolonger à volonté, sans toutefois en augmenter l'intensité.

Le corps dont on veut étudier la distillation est placé dans une cornue de verre qui plonge dans un bain d'huile ou dans un bain d'alliage fusible; un thermomètre se trouve dans le bain et en accuse la température. On chauffe avec précaution ; dès que la matière organique éprouve une modification qui est annoncée par le dégagement de la vapeur d'eau, d'un gaz, ou par la production d'une substance volatile, on maintient la température constante jusqu'à ce que le phénomène qui s'est manifesté ait complétement cessé. Alors on élève la température en apportant les mêmes précautions que celles que nous venons d'indiquer, et quelquefois on voit apparaître un second phénomène qui est caractérisé par la production d'un nouveau corps pyrogéné.

Ce mode de distillation ménagée a permis de reconnaître des dédoublements qu'il aurait été impossible d'apprécier avec netteté, si l'on eût distillé le corps organique à feu nu, comme on le faisait autrefois.

En examinant l'action de la chaleur sur un grand nombre d'acides organiques, on a constaté l'existence d'un rapport très simple entre l'acide pyrogéné et celui qui lui a donné naissance. Ce phénomène, formulé d'une manière générale pour tous les acides organiques, constitue la loi de formation des acides pyrogénés, que l'on exprime de la manière suivante :

Lorsqu'on distille un acide organique au bain d'huile, il se forme un acide pyrogéné qui diffère de l'acide primitif par de l'eau et de l'acide carbonique, ou par l'un ou l'autre de ces deux corps ; on constate, pendant cette distillation, un dégagement de vapeur d'eau et d'acide carbonique purs.

Les formules suivantes représentent la production de quelques acides pyrogénés, d'après la loi précédente :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide pyrogallique.}}$$

$$\underbrace{C^{8}H^{6}O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = 2HO + \underbrace{C^{8}H^{4}O^{8}}_{\text{Acide maléique.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^{4}O^{14}}_{\text{Acide méconique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{4}O^{10}}_{\text{Acide métaméconique.}}$$

Ces distillations présentent une telle netteté, qu'il est quelquefois possible d'opérer la distillation d'un acide organique sans laisser dans la cornue de traces de charbon. L'acide organique, dans ce cas, se transforme entièrement en un acide pyrogéné, en eau et en acide carbonique. (Pelouze.)

En s'appuyant sur les observations précédentes, on a pu régulariser la distillation de certains corps neutres en les chauffant avec des bases telles que la chaux ou la baryte, qui fixent l'acide carbonique et l'eau.

C'est ainsi que le sucre et la gomme, qui donnent, quand on les distille seuls, des produits goudronneux très complexes, produisent au contraire des corps pyrogénés présentant une composition simple, lorsqu'on les distille avec de la chaux. (Fremy.)

Les substances organiques qui se volatilisent sans altération sont décomposées par la chaleur, lorsqu'on les réduit en vapeur, et qu'on les fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge : c'est ainsi qu'on a obtenu des carbures d'hydrogène très volatils en faisant passer des vapeurs d'essence de térébenthine ou d'essence de lavande dans des tubes de porcelaine fortement chauffés. (Gay-Lussac et Larivière.)

On peut également désoxygéner certains corps organiques en faisant passer les vapeurs de ces corps sur du fer chauffé au rouge. (M. F. d'Arcet.)

Certains corps organiques éprouvent, lorsqu'on les chauffe, des modifications isomériques. Les carbures d'hydrogène liquides se changent en carbures d'hydrogène gazeux lorsqu'ils traversent des cylindres métalliques chauffés au rouge. La benzoïne se transforme en une substance isomérique, l'huile d'amandes amères, lorsqu'on fait passer ses vapeurs à travers un tube de porcelaine porté au rouge naissant. (M. Liebig.)

Action de l'oxygène sur les substances organiques.

Les corps organiques solides formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène ne s'altèrent pas, en général, lorsqu'on les soumet, après les avoir complétement desséchés, à l'influence de l'oxygène ou de l'air atmosphérique, et que l'on opère à la température ordinaire; mais si on les chauffe avec un excès d'oxygène, ils se transforment en eau et en acide carbonique.

L'oxygène agit, même à la température ordinaire, sur un grand nombre de corps organiques sous l'influence de l'humidité, et les modifie alors profondément en leur faisant éprouver une sorte de combustion lente qui a été nommée *érémacausie*. (M. Liebig.)

Les substances qui sont brûlées lentement par l'oxygène sont principalement les huiles grasses, les huiles essentielles, un grand nombre de corps azotés qui font partie de l'organisation animale, tels que la fibrine, l'albumine, la caséine.

Ces combustions lentes ont lieu principalement sous l'influence de certains corps azotés qui sont eux-mêmes en état de décomposition, et que l'on nomme *ferments :* il arrive même que des corps qui, tels que l'alcool et la cellulose, se conservent indéfiniment au contact de l'air, lorsqu'ils sont purs, absorbent l'oxygène de l'air quand on les met en présence des ferments : ainsi l'alcool se change en acide acétique, et la cellulose se transforme en *humus* ou en *acide ulmique*.

Lorsque des substances organiques absorbent l'oxygène de l'air, il arrive quelquefois que l'oxygène s'ajoute simplement à la molécule organique sans former d'eau ou d'acide carbonique; mais souvent l'oxygène

absorbé par la substance produit de l'eau avec une partie de l'hydrogène contenu dans le corps organique. C'est ce phénomène que l'on observe dans la transformation de l'indigo blanc en indigo bleu : cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}} + O = HO + \underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}}.$$

L'oxygène agissant à la température ordinaire sur les corps organiques peut donner naissance à un dégagement d'acide carbonique. Les huiles siccatives, introduites dans une éprouvette contenant de l'oxygène, se résinifient à la longue et transforment ce gaz en acide carbonique. (De Saussure.)

La fibrine peut aussi changer lentement l'oxygène en acide carbonique et s'altérer complétement. (M. Scheerer.)

Le ligneux que l'on abandonne à l'air se change, sous l'influence de l'humidité, en humus, et transforme l'oxygène de l'air en acide carbonique.

Les combustions de cette espèce sont favorisées par la présence des bases alcalines et terreuses ; le tannin et l'acide gallique, mêlés à une dissolution de potasse, absorbent rapidement l'oxygène et donnent naissance à des composés bruns. (M. Chevreul.)

Il existe un certain nombre de corps qui s'opposent, par leur présence, à la combustion lente des matières organiques : tels sont les huiles empyreumatiques, la créosote, les sels mercuriels, l'acétate de fer, etc.

Plusieurs substances poreuses facilitent, par leur présence, la combustion lente des corps organiques : ces substances sont l'éponge de platine, le noir de platine, la pierre ponce, le charbon de bois, etc.

M. Edmond Davy reconnut le premier cette propriété dans l'éponge de platine ; elle fut étendue, plus tard, par M. Dœbereiner, au *noir de platine*, qui agit souvent d'une manière plus rapide que la mousse de platine. Sous l'influence du noir de platine et en présence de l'oxygène, l'alcool se transforme en acide acétique, l'esprit de bois en acide formique, et l'huile de pomme de terre en acide valérianique :

$$\underbrace{C^{4}H^{6}O^{2}}_{\text{Alcool.}} + O^{4} = \underbrace{C^{4}H^{3}O^{3},HO}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C^{2}H^{4}O^{2}}_{\text{Esprit de bois.}} + O^{4} = \underbrace{C^{2}HO^{3},HO}_{\text{Acide formique.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O^{2}}_{\text{Huile de pomme de terre.}} + O^{4} = \underbrace{C^{10}H^{9}O^{3}HO}_{\text{Acide valérianique.}} + 2HO$$

On peut opérer, en présence de la mousse de platine, des combustions à des températures beaucoup plus basses que celles qu'on est obligé

d'employer ordinairement pour brûler ou décomposer les corps organiques. Ainsi, à 160°, les acides tartrique et paratartrique, le sucre, se décomposent et dégagent déjà de l'eau et de l'acide carbonique; le beurre, l'huile d'olive, l'acide stéarique, la cire, brûlent vers 100° sous l'influence du noir de platine. (MM. Millon et Reiset.)

Action des dissolvants sur les substances organiques.

Les dissolvants que l'on emploie pour extraire les principes immédiats sont, en général, l'eau, l'alcool, l'éther, et plus rarement l'esprit de bois, l'essence de térébenthine, l'eau alcaline ou acide.

L'eau est employée à chaud ou à froid; la dissolution s'opère, en général, plus facilement à chaud qu'à froid. Il arrive rarement que l'eau réagisse sur la substance que l'on se propose d'extraire. On sait cependant que le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ peut, par un contact prolongé avec l'eau, surtout avec l'eau chaude, se transformer en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$.

L'eau opère également la décomposition de certains sels contenant des acides organiques : c'est ainsi que le butyrate de cuivre est décomposé par l'eau bouillante en deutoxyde de cuivre et en acide butyrique; le stéarate neutre de potasse se transforme, même à froid, en présence d'une grande quantité d'eau, en potasse et en bistéarate de potasse, etc. (M. Chevreul.)

L'alcool, l'éther, l'esprit de bois, servent principalement dans l'analyse immédiate pour isoler les corps gras, les résines, les alcalis organiques. Ces dissolutions peuvent être opérées dans des appareils ordinaires, tels que des ballons, des capsules; mais il est souvent plus avantageux d'avoir recours à des *digesteurs* particuliers, qui sont dus à MM. Chevreul, Robiquet, Boutron, Payen.

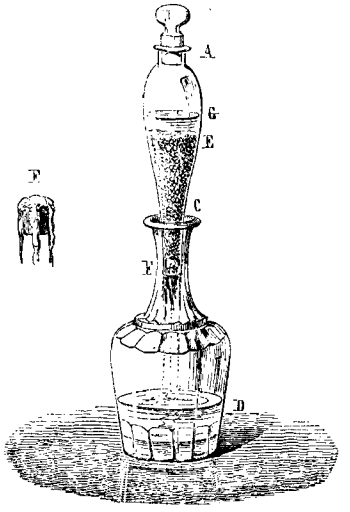


Fig. 2.

Le digesteur de M. Chevreul permet d'opérer des dissolutions de substances organiques dans l'eau, l'alcool et l'éther, à la faveur d'une pression connue.

Le digesteur de MM. Robiquet et Boutron (*fig.* 2) est surtout employé pour opérer la dissolution d'un corps organique par l'alcool ou l'éther. Il se compose d'une allonge AC, reposant sur une carafe CD : de E en C on place la matière à épuiser sur un bouchon cannelé F, recouvert de coton. De E en G on verse de l'éther ou de l'alcool. On peut, au moyen de cet appa-

reil, faire passer plusieurs fois le même volume de liquide sur le corps organique.

Le digesteur de M. Payen (*fig.* 3) sert principalement dans les opérations où l'on se propose d'employer l'éther comme dissolvant; il permet de faire circuler à plusieurs reprises la même dose d'éther sur une substance organique que l'on veut soumettre à l'action de ce dissolvant. Cet appareil se compose d'un ballon A surmonté d'une allonge B; ces deux parties sont mises en communication au moyen du tube *cd* et du

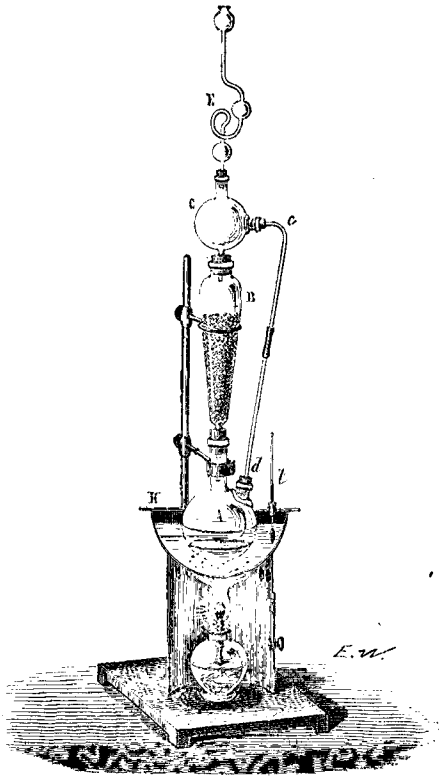


Fig. 3.

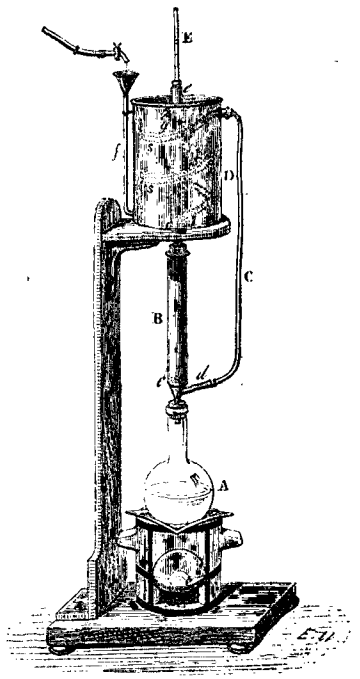


Fig. 4.

ballon à trois tubulures C; la partie supérieure de l'appareil est munie d'un tube de sûreté E. Le ballon A est placé dans un bain-marie H, chauffé par une lampe à alcool.

M. Kopp a modifié le digesteur de M. Payen de manière à le rendre moins fragile et plus usuel (*fig.* 4).

Cet appareil se compose, comme le précédent, d'un ballon A dans lequel est chauffé le liquide extracteur, mais l'allonge de verre est remplacée par un cylindre de fer étamé B, muni d'une plaque *c* percée de petits trous et destinée à empêcher la substance de tomber dans le ballon A; ce cylindre est surmonté d'un réfrigérant de fer-blanc D, dans

lequel circule continuellement un courant d'eau froide qu'amène le tuyau *f* et qui sort par l'ouverture *g*. Les vapeurs s'échappant du ballon par le petit tube *d* se rendent au moyen d'un tube de plomb C dans le serpentin *ss* où elles se condensent; le liquide qui en résulte s'écoule sur la matière à épuiser par le tube *ee*, soudé au serpentin et mis en communication avec le cylindre B; un tube de verre E, adapté au tube *ee* à l'aide d'un bouchon de liége, permet de voir si toutes les vapeurs sont suffisamment refroidies.

Les liquides acides ou alcalins ne doivent être employés qu'avec précaution dans l'analyse immédiate, parce qu'ils peuvent déterminer l'altération rapide de certains principes immédiats : on sait, en effet, que sous l'influence d'une liqueur acide, le sucre de canne se change très rapidement en glucose; le tannin s'altère immédiatement en présence de l'oxygène et d'une liqueur alcaline.

Cependant, lorsqu'on se propose d'isoler un acide gras, on peut employer dans l'analyse immédiate une eau alcaline.

Les liqueurs acides servent à l'extraction des alcalis organiques, qui sont en général peu solubles dans l'eau et qui se dissolvent facilement dans une eau acidulée : c'est ainsi que l'on extrait la quinine du quinquina.

Mais on peut dire d'une manière générale que, dans l'analyse organique immédiate, on doit donner la préférence à l'emploi des dissolvants neutres qui reproduisent facilement par l'évaporation les principes immédiats qu'ils ont dissous, et qui laissent les autres principes sans leur faire éprouver d'altération; tandis que les dissolvants alcalins et acides altèrent souvent les corps qu'ils dissolvent ou avec lesquels ils se sont trouvés en contact.

PRINCIPAUX RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS L'ANALYSE ORGANIQUE IMMÉDIATE.

Parmi les réactifs que l'on emploie le plus fréquemment dans l'analyse organique pour isoler les principes immédiats, on doit placer en première ligne l'acétate neutre de plomb qui sert à préparer la plupart des acides organiques.

Supposons qu'il s'agisse d'isoler l'acide malique contenu dans un fruit. On en exprime le suc, ou bien on traite le fruit par l'eau et l'on précipite la liqueur par l'acétate neutre de plomb en excès ; il se forme un précipité blanc de malate de plomb. Ce précipité est jeté sur un filtre et lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que les réactifs démontrent qu'il ne reste plus dans les eaux de lavage de traces d'acétate de plomb.

Pour retirer l'acide malique contenu dans le sel de plomb, on peut avoir recours à deux méthodes.

La première consiste à mettre le précipité en suspension dans l'eau distillée et à le traiter par l'acide sulfurique, qui forme avec l'oxyde de plomb du sulfate de plomb insoluble et qui isole l'acide malique. Dans cette décomposition, il faut s'assurer que l'on n'a pas employé d'excès d'acide sulfurique, et que cependant tout le sel de plomb a été décomposé : aussi doit-on filtrer de temps en temps la liqueur pour la soumettre à l'action des réactifs. Quand la décomposition est opérée, la dissolution ne doit précipiter ni par l'acide sulfhydrique, ni par le chlorure de baryum acidulé par l'acide azotique. On reconnaît, du reste, assez facilement le moment où le sel de plomb est entièrement décomposé par l'acide sulfurique ; car alors le précipité, qui était encore floconneux et restait en suspension dans la liqueur, devient tout à coup très lourd et se dépose rapidement.

Dans la seconde méthode, le sel de plomb à décomposer est encore mis en suspension dans l'eau distillée : on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui forme du sulfure de plomb insoluble, et met en liberté l'acide malique, qui reste en dissolution dans l'eau ; on sépare le sulfure de plomb par la filtration. Dans cette opération, il est indispensable d'employer un excès d'acide sulfhydrique, sinon une partie du sel de plomb non décomposé se dissoudrait dans l'acide organique déjà isolé et formerait un malate acide soluble qui resterait mélangé avec l'acide malique.

Pour reconnaître le moment où tout le sel de plomb est décomposé par l'acide sulfhydrique, on agite de temps en temps le flacon dans lequel le sel de plomb a été introduit, en fermant son orifice avec la main ; tant qu'il reste du sel de plomb à décomposer, il se produit dans l'intérieur du flacon un vide qui est dû à l'absorption de l'acide sulfhydrique

par le sel de plomb; lorsqu'au contraire le sel de plomb est décomposé et que l'acide sulfhydrique se trouve en excès, en agitant le flacon, la main est repoussée par l'acide sulfhydrique qui était dissous dans le liquide et qui se dégage au moment de l'agitation.

Lorsqu'on emploie l'acétate neutre de plomb pour isoler un acide organique, il se présente ordinairement une circonstance qui peut, dans quelques cas, induire en erreur un chimiste peu exercé.

Le suc des végétaux contient presque toujours en dissolution une certaine quantité de chaux ; lorsqu'on le traite par l'acétate de plomb, il se précipite un sel de plomb qui entraîne à l'état de sel double une partie de la chaux qui se trouvait en dissolution. Le précipité, décomposé par l'acide sulfurique, donne une liqueur contenant l'acide organique, et de plus du sulfate de chaux, qui est retenu en dissolution à la faveur de l'acide organique : ce sel se dépose en partie sous forme cristalline pendant l'évaporation des liqueurs. On sépare ce sulfate de chaux en ajoutant dans la liqueur une certaine quantité d'alcool qui le précipite.

Lorsque le sel de plomb contenant de la chaux est décomposé par l'acide sulfhydrique, la chaux reste également en dissolution dans l'acide organique isolé; il faut pour la précipiter avoir recours à l'acide oxalique.

Le sous-acétate de plomb est également employé dans l'analyse organique immédiate pour isoler les acides qui ne sont pas précipités par l'acétate neutre ; mais il sert principalement à séparer les matières neutres qui, telles que la gomme, ne sont pas précipitées par l'acétate neutre de plomb.

Dans quelques analyses, on emploie de l'acétate de plomb auquel on a ajouté un excès d'ammoniaque et qui porte le nom d'*acétate de plomb ammoniacal :* ce réactif sert surtout à déterminer les équivalents de quelques corps neutres qui ne sont précipités ni par l'acétate neutre, ni par le sous-acétate de plomb.

Le tannin ou acide tannique est un réactif que l'on emploie dans l'analyse immédiate pour précipiter les corps azotés qui s'opposent souvent à la cristallisation des substances organiques, ou qui, agissant comme ferment, déterminent leur décomposition.

Le tannin sert aussi quelquefois à isoler les alcalis organiques : ces derniers forment en général avec le tannin des composés insolubles que l'on peut séparer au moyen de la filtration; le tannate insoluble est traité ensuite par un lait de chaux qui forme du tannate de chaux insoluble, tandis que la base se trouve isolée ; on peut alors la dissoudre dans l'alcool ou dans l'éther.

La dissolution du tannin se décomposant avec une grande facilité au contact de l'air, il est mieux de conserver le tannin à l'état solide et d'en opérer la dissolution au moment même où il doit être employé.

L'ammoniaque et la magnésie servent à isoler les bases organiques; elles s'emparent des acides qui les retiennent en combinaison. La ma-

gnésie a surtout l'avantage, dans l'analyse organique immédiate, d'opérer la saturation complète des acides, et de déterminer souvent leur précipitation sans altérer les autres principes immédiats avec lesquels ils se trouvent mélangés.

Le massicot (protoxyde de plomb) peut rendre de grands services dans l'analyse immédiate organique; en le faisant bouillir avec une liqueur qui contient des acides ou des substances colorantes, on détermine la précipitation de ces matières sans agir sur les autres corps qui sont en dissolution. Le massicot présente même un avantage sur l'acétate de plomb : ce dernier réactif précipite, il est vrai, la plupart des acides organiques, mais il laisse dans la liqueur de l'acide acétique, tandis que le massicot opère simplement la précipitation des acides sans ajouter de nouveaux corps à la dissolution.

L'alumine, le protoxyde d'étain, l'acide stannique employés à l'état d'hydrates, servent à précipiter les matières colorantes.

Le charbon animal lavé à l'acide chlorhydrique, sert principalement à décolorer les liqueurs et à faciliter la cristallisation des corps organiques; il paraît, dans quelques cas, absorber certaines substances visqueuses qui s'opposent à la formation des cristaux. En général, la décoloration des acides et des bases organiques par le charbon est plus complète lorsqu'on les fait entrer d'abord dans des combinaisons salines.

RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LES RECHERCHES DE CHIMIE ORGANIQUE.

SOUFRE.

Le soufre est rarement employé dans les recherches de chimie organique; son action sur les corps organiques n'a pas du reste été examinée avec le soin qu'elle mériterait. On cite cependant quelques exemples de combinaisons directes du soufre avec les substances organiques; c'est ainsi qu'en faisant chauffer du soufre avec du cyanure de potassium on obtient du sulfocyanure de potassium :

$$KCy + S^2 = KCyS^2.$$

Le soufre s'unit directement aussi à certains dérivés des radicaux alcooliques renfermant dans leur constitution de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, de l'étain, etc.; ainsi, par exemple, le cacodyle C^4H^6As, l'arsénéthyle $C^{12}H^{15}As$ et le stibéthyle $C^{12}H^{15}Sb$ donnent les sulfures :

$$C^4H^6AsS \quad - \quad C^{12}H^{15}AsS^2 \quad - \quad C^{12}H^{15}SbS^2.$$

CHLORE.

Le chlore est un des réactifs que l'on emploie le plus souvent pour modifier les substances organiques : son action a été examinée par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Laurent, Dumas, Malaguti, Regnault, Cahours, etc.

Le chlore peut être employé à l'état gazeux, à la température ordinaire, ou bien en faisant intervenir la chaleur et la radiation solaire. Sous l'influence de ces deux derniers agents, la chloruration est toujours plus complète. Au lieu de faire agir le chlore libre, on peut se servir de certains perchlorures métalliques, comme le perchlorure d'antimoine, qui cèdent facilement une partie de leur chlore aux composés organiques.

Le chlore agit souvent de quatre manières différentes sur les substances organiques : 1° Il peut d'abord se combiner avec elles sans leur enlever d'hydrogène; 2° il les déshydrogène en formant de l'acide chlorhydrique avec une partie de leur hydrogène, et prend la place de l'hydrogène enlevé; 3° il produit l'oxydation des substances organiques en décomposant l'eau, en s'emparant de l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et en mettant à nu de l'oxygène qui se porte alors sur la molécule organique;

4° il peut déshydrogéner la substance organique sans prendre la place de l'hydrogène enlevé.

Nous examinerons successivement ces quatre modes d'action du chlore.

1° Combinaison du chlore avec la molécule organique.

Plusieurs carbures d'hydrogène se combinent directement avec le chlore, comme le prouvent les exemples suivants :

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Hydrogène bicarboné.}} + Cl^2 = \underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}}$$

$$\underbrace{C^8H^8}_{\text{Butyrène.}} + Cl^2 = \underbrace{C^8H^8Cl^2}_{\text{Butyrène bichloré.}}$$

$$\underbrace{C^{18}H^{18}}_{\text{Élaène.}} + Cl^2 = \underbrace{C^{18}H^{18}Cl^2}_{\text{Élaène bichloré.}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + Cl^6 = \underbrace{C^{12}H^6Cl^6}_{\text{Chlorure de benzine.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^8}_{\text{Naphtaline.}} + Cl^2 = \underbrace{C^{20}H^8Cl^2}_{\text{S.-chlorure de naphtaline.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^8}_{\text{Naphtaline.}} + Cl^4 = \underbrace{C^{20}H^8Cl^4}_{\text{Chlorure de naphtaline.}}$$

$$\underbrace{C^{28}H^{12}}_{\text{Stilbène.}} + Cl^2 = \underbrace{C^{28}H^{12}Cl^2}_{\text{Chlorure de stilbène.}}$$

Ces chlorures d'hydrogènes carbonés perdent de l'acide chlorhydrique lorsqu'on les distille seuls, ou sur la chaux ou la potasse, et donnent alors les produits suivants :

$$C^4H^4Cl^2 = HCl + C^4H^3Cl;$$
$$C^{12}H^6Cl^6 = 3HCl + C^{12}H^3Cl^3;$$
$$C^{20}H^8Cl^2 = HCl + C^{20}H^7Cl;$$
$$C^{20}H^8Cl^4 = 2HCl + C^{20}H^6Cl^2.$$

Si l'on compare les nouveaux corps chlorés obtenus par cette réaction avec les carbures d'hydrogène dont ils dérivent :

$$C^4H^4 \ldots\ldots C^4H^3Cl;$$
$$C^{12}H^6 \ldots\ldots C^{12}H^3Cl^3;$$
$$C^{20}H^8 \ldots\ldots C^{20}H^7Cl;$$
$$C^{20}H^8 \ldots\ldots C^{20}H^6Cl^2;$$

on reconnaît que ces corps chlorés présentent avec les carbures d'hydrogène qui les ont produits une certaine analogie de composition; ils con-

tiennent le même nombre d'équivalents de carbone, mais le chlore remplace les équivalents d'hydrogène qui ont été enlevés.

(MM. Laurent et Regnault.

Les carbures d'hydrogène ne sont pas les seuls corps qui se combinent intégralement avec le chlore : l'éther pyromucique forme une pareille combinaison ; le chloroxéthose C^4Cl^3O absorbe 2 équivalents de chlore et se transforme en éther perchloré C^4Cl^5O (M. Malaguti). On a obtenu également le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6, en soumettant à l'action du chlore le chlorure de carbone C^4Cl^4. (M. Regnault.)

Ces phénomènes de chloruration peuvent être comparés a ceux que l'on observe si fréquemment en chimie minérale. Le chlore qui existe dans les composés chlorés précédents se trouve dans un état particulier qui ne permet pas aux réactifs ordinaires d'en indiquer la présence; ainsi leur dissolution ne précipite pas l'azotate d'argent : le chlore ne devient apparent que lorsqu'on décompose ces substances organiques chlorées par la chaleur, par l'acide azotique, par la chaux ou la potasse chauffées au rouge.

Du reste, plusieurs sels inorganiques dont le chlore fait partie, comme les chlorates et les perchlorates, ne précipitent pas les sels d'argent, et se comportent, sous ce rapport, comme les composés chlorés dont il vient d'être question.

2° Déshydrogénation et chloruration simultanées.

Les substances organiques soumises à l'action du chlore perdent souvent de l'hydrogène qui est enlevé à l'état d'acide chlorhydrique, et gagnent en même temps un certain nombre d'équivalents de chlore qui est précisément égal au nombre d'équivalents d'hydrogène qui a été déplacé. C'est ainsi que l'acide acétique $C^4H^3O^3,HO$ se transforme sous l'influence du chlore en acide trichloracétique $C^4Cl^3O^3,HO$. (M. Dumas.)

L'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3 se change sous la même influence en éther chloroxalique C^4Cl^5O,C^2O^3, etc.

Les phénomènes de ce genre ont reçu le nom de *substitutions*. Les substitutions du chlore à l'hydrogène ont été observées pour la première fois par Laurent dans ses belles recherches sur la naphtaline.

Dans les nouveaux corps chlorés dérivés par substitution des composés hydrogénés, la densité et le point d'ébullition s'élèvent à mesure que le chlore vient remplacer l'hydrogène.

C'est ce que démontrent les deux séries suivantes :

		Points d'ébullition.	Densités.
Éther chlorhydrique de l'esprit de bois.....	C^2H^3Cl		
Premier produit.....	$C^2H^2Cl^2$	30°,5	1,344
Deuxième produit	C^2HCl^3	61°,0	1,491
Troisième produit	C^2Cl^4	78°,0	1,599

		Points d'ébullition.	Densités.
Éther chlorhydrique de l'alcool.....	C^4H^5Cl		
Premier produit.....	$C^4H^4Cl^2$	64°	1,174
Deuxième produit.....	$C^4H^3Cl^3$	75°	1,372
Troisième produit.....	$C^4H^2Cl^4$	102°	1,530
Quatrième produit.....	C^4HCl^5	146°	1,644
Cinquième produit.....	C^4Cl^6 est décomposé par la chaleur.		

(M. Regnault.)

3° Oxydation des substances organiques par le chlore.

Le chlore peut, comme nous l'avons dit, oxyder les substances organiques en présence de l'eau. C'est ainsi que l'alcool donne de l'éther acétique sous l'influence du chlore humide :

$$\underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + 4HO + Cl^4 = 4HCl + \underbrace{C^4H^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther acétique.}} + 4HO.$$

(M. Dumas.)

La transformation de l'indigo bleu en isatine par l'action du chlore humide peut être expliquée de la même manière :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo bleu.}} + 2HO + 2Cl = 2HCl + \underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}}.$$

Il est probable que c'est en agissant comme oxydant que le chlore détruit les substances colorantes.

La transformation du chloroxéthose en acide trichloracétique est due également à un phénomène d'oxydation :

$$\underbrace{C^4Cl^3O}_{\text{Chloroxéthose.}} + Cl^2 + 2HO = 2HCl + \underbrace{C^4Cl^3O^3}_{\text{Acide trichloracétique.}}.$$

(M. Malaguti.)

4° Déshydrogénation d'une substance organique sans chloruration.

Quelques corps sont simplement déshydrogénés par le chlore sans se chlorurer en même temps ; ce cas est assez rare. On cite cependant la benzoïne, qui, sous l'influence du chlore, ne perd que de l'hydrogène.

Certaines substances peuvent être d'abord déshydrogénées par le chlore et chlorurées ensuite : c'est ainsi que l'on explique la formation du chloral $C^4HCl^3O^2$ dans l'action du chlore sur l'alcool.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans de l'alcool anhydre $C^4H^6O^2$, on admet que le chlore prend d'abord à l'alcool 2 équivalents d'hydrogène, comme l'indique la réaction suivante :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + Cl^2 = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}.$$

L'aldéhyde étant une fois produite, le chlore agit par substitution et forme la série suivante :

$C^4H^4O^2$;
$C^4H^3ClO^2$;
$C^4H^2Cl^2O^2$;
$C^4HCl^3O^2$;
$C^4Cl^4O^2$.

Le chloral $C^4HCl^3O^2$ est un de ces termes. (M. LIEBIG.)

Nous venons d'exposer un ensemble de réactions qui constitue certainement un des points les plus nets de la chimie organique ; nous sommes restés jusqu'à présent dans le domaine des faits positifs, les seuls qui, à notre avis, soient véritablement importants. Il nous reste maintenant, pour terminer les généralités concernant l'action du chlore sur les corps organiques, à dire quelques mots des discussions qui ont été soulevées à l'occasion des propriétés chimiques et de la constitution des corps chlorés produits par substitution.

En voyant le chlore se substituer équivalent à équivalent à l'hydrogène dans les molécules organiques, on a cherché à établir une comparaison entre les propriétés des corps organiques non chlorés et les propriétés des corps chlorés qui dérivent des premiers par substitution.

Plusieurs chimistes français admettent que dans un certain nombre de cas, le corps chloré appartient au même *type* que le corps non chloré, et que le chlore s'est substitué à l'hydrogène sans faire perdre au composé ses *propriétés fondamentales.*

Ainsi l'acide acétique appartiendrait au même type que l'acide trichloracétique, parce que ces deux acides ont la même capacité de saturation ; et que l'un, l'acide acétique, se dédouble sous l'influence des alcalis en acide carbonique et en gaz des marais :

$$C^4H^3O^3,HO = 2CO^2 + C^2H^4 ;$$

tandis que sous la même influence, l'autre acide, l'acide trichloracétique, se dédouble en acide carbonique et en chloroforme que l'on a comparé au gaz des marais, et que l'on peut obtenir par l'action du chlore sur ce gaz :

$$C^4Cl^3O^3,HO = 2CO^2 + C^2HCl^3.$$

La cinchonine, après avoir changé 2 molécules d'hydrogène contre 2 molécules de chlore, n'en a pas moins la même capacité de saturation, la même forme cristalline et la même faculté de déviation sur le plan de polarisation. De même, lorsque la strychnine a changé une molécule d'hydrogène contre une molécule de chlore, elle présente les mêmes propriétés que la strychnine non chlorée ; elle agit de la même manière sur l'économie animale ; elle forme avec les acides des sels qui

contiennent la même quantité d'eau de cristallisation que les sels de strychnine ordinaire. (Laurent.)

Lorsque l'on compare entre eux des acides et des bases, il est possible de comprendre les expressions de *type chimique*, de *propriétés fondamentales;* mais ces termes deviennent très difficiles à définir, lorsque l'on considère un corps neutre dont les propriétés ne sont pas toujours très tranchées, et, dans ce cas, il peut y avoir de l'incertitude sur la conservation de l'*individualité* d'une substance organique modifiée par le chlore.

Il paraît résulter des belles recherches de M. Malaguti sur les propriétés des corps chlorés, que, lorsqu'on fait agir le chlore sur une substance organique neutre, les corps chlorés qui se produisent en premier lieu présentent une certaine analogie avec les molécules hydrogénées primitives. Mais, à mesure que la déshydrogénation avance, les conditions d'équilibre changent, et alors la constitution de la molécule organique paraît se modifier : c'est ce qui arrive dans l'action du chlore sur l'éther sulfurique. Lorsqu'on fait passer, en effet, du chlore dans de l'éther sulfurique, on obtient de l'éther bichloré $C^4H^3Cl^2O$, qui est neutre comme l'éther C^4H^5O, et qui se transforme comme lui en acide acétique sous des influences oxydantes; mais lorsqu'on remplace les 5 équivalents d'hydrogène contenus dans l'éther sulfurique par 5 équivalents de chlore, on obtient alors l'éther perchloré C^4Cl^5O, qui, d'après M. Malaguti, s'éloigne, par ses propriétés, de l'éther sulfurique, et paraît se rapprocher beaucoup du sesquichlorure de carbone C^4Cl^6.

Ces phénomènes de *substitution* ne se produisent pas seulement entre les molécules de chlore et les molécules d'hydrogène; ils se manifestent aussi entre l'hydrogène et certains groupes organiques : ainsi, on peut remplacer en partie ou en totalité l'hydrogène de l'ammoniaque AzH^3 par les groupes suivants :

C^2H^3, méthyle ;
C^4H^5, éthyle ;
$C^{10}H^{11}$, amyle, etc.

et obtenir de nouvelles bases volatiles, comme l'ammoniaque, telles que :

La méthylamine..... $Az,C^2H^5 = AzH^2 + C^2H^3$;
La biméthylamine..... $Az,C^4H^7 = AzH + 2(C^2H^3)$;
La triméthylamine..... $Az,C^6H^9 = Az + 3(C^2H^3)$;
L'éthylamine..... $Az,C^4H^7 = AzH^2 + C^4H^5$;
L'amylamine..... $Az,C^{10}H^{13} = AzH^2 + C^{10}H^{11}$.

On peut également, dans les composés chlorés du bore, du silicium et du phosphore, remplacer ces derniers corps par certains groupes organiques.

On forme ainsi de nouveaux composés dont les propriétés se rappro-

chent beaucoup de celles des chlorures primitifs. Comme eux, ils fument au contact de l'air, et régénèrent deux acides, lorsqu'on les met en présence de l'eau.

En substituant, par exemple, l'acétyle $C^4H^3O^2$ au phosphore, on obtient le chlorure d'acétyle qui, en présence de l'eau, régénère de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique :

$$C^4H^3O^2,Cl + 2HO = HCl + C^4H^3O^3,HO.$$

Les phénomènes connus sous le nom de *substitutions* sont dus à l'affinité d'antagonisme et à la persistance des éléments qui restent dans la nouvelle molécule. (M. Chevreul.

BROME.

Le brôme présente dans son action sur les corps organiques une grande analogie avec le chlore. Il peut, comme ce dernier corps, se combiner simplement avec certains carbures d'hydrogène; dans d'autres cas, il agit sur les composés hydrogénés par substitution. Ainsi, la naphtaline $C^{20}H^8$, dans son contact avec le brôme, produit les deux composés suivants : $C^{20}H^7Br$, $C^{20}H^6Br^2$; quelquefois même le brôme agit par substitution sur des composés chlorés. En mettant du brôme en contact avec la naphtaline bichlorée $C^{20}H^6Cl^2$, on a obtenu $C^{20}H^5Cl^2Br$. (Laurent.)

On peut dire d'une manière générale que, dans la plupart des cas, le brôme agit avec moins d'énergie que le chlore sur les substances organiques hydrogénées. Mais la réaction qu'il détermine est ordinairement plus nette que celle du chlore et produit plus souvent des corps cristallisés.

IODE.

L'iode, ayant beaucoup moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore et le brôme, agit difficilement sur les corps organiques, et, dans tous les cas, les combinaisons iodées qui peuvent se former sont beaucoup moins stables que les combinaisons chlorées et brômées correspondantes.

Ainsi le composé $C^4H^4I^2$, correspondant à la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2$, se décompose spontanément en dégageant de l'iode.

Les corps organiques iodés sont ordinairement décomposés par le chlore et le brôme. (M. Bouchardat.)

Lorsqu'on met une substance organique en contact avec du brôme ou de l'iode, en présence d'un alcali, on observe souvent des réactions dignes d'intérêt : ainsi, le sucre, la gomme, les matières albuminoïdes, les malates et les citrates alcalins donnent de l'iodoforme; la salicine fournit de l'hydrure de salicyle, et l'amygdaline de l'hydrure de benzoïle.

PHOSPHORE.

L'action du phosphore n'a donné lieu jusqu'à présent qu'à des observations incomplètes qui ne pourraient trouver place ici.

Nous dirons cependant que, dans ces derniers temps, on a pu reproduire de nouveaux corps phosphorés fort remarquables en faisant agir des substances organiques volatiles sur du phosphure de calcium légèrement chauffé (Thenard), ou sur le trichlorure de phosphore (Hoffmann, Cahours).

ACIDE AZOTIQUE.

L'acide azotique est l'acide que l'on emploie le plus fréquemment dans les recherches de chimie organique; peu de corps résistent à son action, qui est lente lorsque l'acide est étendu, et qui se manifeste toujours d'une manière brusque et vive lorsqu'on emploie un acide fumant et concentré.

Il arrive même souvent que, dans cette réaction, la matière organique s'enflamme et qu'une partie du liquide se trouve projetée.

On emploie quelquefois un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique qui agit avec plus d'énergie que l'acide azotique seul, parce que l'acide sulfurique absorbe l'eau qui se produit aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique et de l'hydrogène de la substance organique, en sorte que l'acide azotique reste toujours à l'état fumant. (M. Cahours.)

Les nouveaux corps qui prennent naissance par l'action de l'acide azotique sur une substance organique varient beaucoup avec la nature même de la substance que l'on a mise en présence de l'acide.

Il peut arriver d'abord que l'acide azotique se combine intégralement avec la matière organique sans lui faire éprouver de décomposition : c'est ainsi que le camphre se dissout dans l'acide azotique, et produit un corps huileux que l'on considère comme une combinaison de camphre et d'acide azotique. Le sucre de gélatine s'unit également à l'acide azotique; l'amidon forme de la xyloïdine en se combinant avec cet acide; le ligneux produit de la pyroxyline, etc.

Mais ordinairement l'acide azotique, mis en contact avec les corps organiques, leur cède une partie de son oxygène, et laisse dégager de l'acide hypo-azotique, du bi-oxyde d'azote et souvent même de l'azote. L'oxygène de l'acide azotique s'ajoute dans quelques cas à la molécule organique pour produire un nouveau corps qui ne diffère du corps primitif que par de l'oxygène. Ainsi, l'essence de cumin $C^{20}H^{12}O^2$ se transforme en acide cuminique $C^{20}H^{11}O^3,HO$; l'essence d'amandes amères $C^{14}H^6O^2$ se change en acide benzoïque $C^{14}H^5O^3,HO$; l'indigo $C^{16}H^5AzO^2$ produit de l'isatine $C^{16}H^5AzO^4$, etc.

Souvent aussi l'oxygène de l'acide azotique brûle une partie de l'hydrogène de la substance organique. C'est ainsi que l'alcool, sous l'influence de l'acide azotique, se change en aldéhyde :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2(AzO^5,HO) = 4HO + 2AzO^4 + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}.$$

L'acide azotique peut, en agissant sur un corps organique, brûler à la

fois l'hydrogène et le carbone, et former de l'eau et de l'acide carbonique. Cette réaction s'observe ordinairement lorsque l'acide azotique est concentré; on constate en même temps la production de l'acide oxalique. Les corps qui donnent de l'acide oxalique lorsqu'on les traite par l'acide azotique sont en général les corps riches en carbone, tels que les acides tartrique, citrique, malique; l'amidon, le ligneux, les gommes, le sucre, etc.

Lorsque l'acide azotique brûle une partie de l'hydrogène contenu dans une substance organique, il peut laisser dans la molécule organique, à la place de l'hydrogène enlevé, un composé oxygéné de l'azote, qui est ordinairement de l'acide hypo-azotique AzO^4. On obtient ainsi de nouveaux corps azotés.

Parmi les substances qui donnent naissance à des corps azotés lorsqu'on les traite par l'acide azotique, nous citerons principalement des acides volatils, tels que les acides benzoïque, salicylique, cinnamique, anisique, phtalique, plusieurs huiles essentielles et des carbures d'hydrogène.

Les nouveaux corps azotés qui se produisent ainsi présentent des caractères généraux qui semblent prouver que l'azote ne s'y trouve pas dans le même état que dans les alcalis organiques ou dans les matières animales qui existent toutes formées dans l'organisation. Ils détonent souvent par le choc ou sous l'influence de la chaleur, et dégagent des vapeurs rutilantes lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse. Lorsqu'ils sont acides, ils forment, avec les alcalis, des sels colorés en jaune qui fusent lorsqu'on les chauffe.

En examinant les propriétés générales des corps azotés engendrés par l'acide azotique, M. Zinin a reconnu que les corps azotés dérivés des carbures d'hydrogène donnent naissance à des alcalis organiques, lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide sulfhydrique.

Cette méthode générale a déjà permis de préparer un grand nombre d'alcalis organiques artificiels.

BI-OXYDE D'AZOTE.

Le bi-oxyde d'azote ne réagit pas ordinairement sur les substances organiques; cependant quelques carbures d'hydrogène absorbent le bi-oxyde d'azote.

L'acide acétique cristallisable peut se combiner avec le bi-oxyde d'azote et produire un composé qui, par le froid, se prend en beaux cristaux bleus. (M. Reinsch.)

L'essence de fenouil dissout également du bi-oxyde d'azote, et forme avec ce gaz un composé cristallisant en aiguilles fines, qui a pour composition $C^{30}H^{24}Az^2O^4$. (M. Cahours.)

ACIDE SULFURIQUE.

L'action de l'acide sulfurique sur les corps organiques donne naissance à des produits très divers.

L'acide sulfurique, ayant une grande affinité pour l'eau, détermine souvent la production de l'eau aux dépens mêmes des éléments des corps organiques, et produit une nouvelle substance qui diffère de la première par de l'eau. C'est ainsi que l'alcool se transforme en éther sous l'influence de l'acide sulfurique :

$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = SO^3,2HO + C^4H^5O.$$

Souvent, dans cette déshydratation, la substance organique paraît se carboniser; on voit, en effet, le ligneux se colorer instantanément en brun lorsqu'on le plonge dans l'acide sulfurique concentré.

Certains acides organiques se changent en acides anhydres, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique concentré..

Dans quelques réactions, l'acide sulfurique détermine, au contraire, l'hydratation d'une substance organique, mais alors il faut l'employer étendu : c'est ainsi que l'amidon $C^{12}H^{12}O^{12}$ que l'on fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu se change en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$.

L'acide sulfurique opère, par sa présence, des transformations isomériques : l'essence de térébenthine que l'on soumet à l'action d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré se transforme en deux nouveaux carbures d'hydrogène isomériques avec l'essence de térébenthine, qui ont été nommés *térébène* et *colophène* (M. Deville). On a observé les mêmes transformations pour les essences de citron et de poivre (Gerhardt).

L'acide sulfurique se combine souvent avec les substances organiques en éliminant 1 équivalent d'eau et en produisant avec elles des acides doubles. Ainsi l'acide sulfurique forme avec l'alcool l'acide sulfovinique :

$$C^4H^6O^2 + 2(SO^3,HO) = \underbrace{C^4H^5O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2HO$$

L'esprit de bois produit l'acide sulfométhylique :

$$C^2H^4O^2 + 2(SO^3,HO) = \underbrace{C^2H^3O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfométhylique.}} + 2HO.$$

L'acide sulfurique s'unit à des substances organiques très diverses, au ligneux, à l'amidon, au sucre de lait, au sucre de canne, aux huiles essentielles, aux carbures d'hydrogène, aux acides organiques, etc.

L'action de l'acide sulfurique sur les corps organiques donne naissance à des dédoublements qui sont souvent très nets. Ainsi, l'acide oxalique C^2O^3,HO se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique, en acide carbonique et en oxyde de carbone :

$$C^2O^3,HO + SO^3,HO = SO^3,2HO + CO^2 + CO.$$

Les corps gras se dédoublent, en présence de l'acide sulfurique concentré, en acides gras et en glycérine. (Chevreul et Fremy.)

Enfin l'acide sulfurique concentré que l'on fait chauffer avec certains corps organiques peut agir comme un corps oxydant, produire de l'eau et de l'acide carbonique, en se changeant lui-même en acide sulfureux. On se rappelle que, dans la chimie minérale, nous avons dit qu'on peut préparer de l'acide sulfureux en chauffant un mélange de sciure de bois et d'acide sulfurique concentré; mais alors l'acide sulfureux qui se produit est toujours mélangé d'acide carbonique.

Quelques chimistes admettent que dans certains cas l'acide sulfurique agissant sur les corps organiques à la manière de l'acide azotique, brûle une partie de leur hydrogène, et laisse à la place de l'hydrogène enlevé de l'acide sulfureux ou de l'acide hyposulfurique ou dithionique S^2O^5.

ACIDE SULFUREUX.

L'acide sulfureux agit sur plusieurs matières colorantes et les décolore; on pense généralement que dans ce cas l'acide sulfureux se comporte comme un corps désoxydant : il décompose l'eau, s'empare de l'oxygène pour former de l'acide sulfurique et met à nu de l'hydrogène qui, à l'état naissant, se combine avec l'oxygène de la substance colorante ou même s'ajoute simplement à la molécule organique. Quelquefois l'acide sulfureux paraît se combiner avec les matières colorantes et former avec elles des combinaisons incolores.

L'acide sulfureux, en présence de l'ammoniaque, réagit sur l'alloxane pour former une combinaison ammoniacale, qui est le thionurate d'ammoniaque. (MM. Liebig et Wœhler.)

Il se forme également un nouveau corps sulfuré quand on fait passer un courant d'acide sulfureux sur un mélange de potasse et d'isatine.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

L'acide phosphorique anhydre est employé dans les recherches de chimie pour déshydrater les substances organiques; en soumettant à la distillation des mélanges d'acide phosphorique et de différents corps organiques, on obtient des carbures d'hydrogène particuliers. L'acide phosphorique anhydre présente même, sur l'acide sulfurique, l'avantage de ne pas carboniser les corps organiques.

MM. Dumas et Péligot ont obtenu ainsi le cétène $C^{32}H^{32}$ en distillant un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'éthal $C^{32}H^{34}O^2$; depuis les recherches de MM. Dumas et Péligot, l'acide phosphorique a été souvent employé pour enlever les éléments de l'eau à des corps organiques. On a produit, par cette méthode, les carbures d'hydrogène suivants :

$C^{20}H^{16}O^2$ (Camphre des laurinées.) donne avec l'acide phosphorique anhydre $C^{20}H^{14}$ (Camphogène.) (Dumas et Delalande.)

$C^{20}H^{18}O^2$ (Camphre de Bornéo.) idem $C^{20}H^{16}$ (Bornéène.) (Pelouze.)

$C^{20}H^{20}O^2$ donne avec l'acide phosphorique anhydre $C^{20}H^{18}$ (Walter.)
(Essence de menthe.) (Menthène.)

$C^{10}H^{12}O^2$ idem $C^{10}H^{10}$ (Cahours.)
(Huile de pomme de terre.) (Amylène.)

L'acide phosphorique peut, comme l'acide sulfurique, former des acides doubles. On a obtenu l'acide phosphovinique, qui est une combinaison d'acide phosphorique et d'alcool, en faisant réagir l'acide phosphorique hydraté sur de l'alcool. (Pelouze.)

On a produit également un acide double contenant de l'acide phosphorique en laissant de l'acide phosphorique en contact avec l'essence de bergamote. (MM. Soubeiran et Capitaine.)

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique n'est employé dans les recherches de chimie organique que lorsqu'on se propose de déterminer l'équivalent des huiles essentielles formées de carbone et d'hydrogène : ainsi, l'essence de térébenthine formant avec l'acide chlorhydrique un composé que l'on nomme *camphre artificiel*, et qui a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$, on est convenu de représenter l'équivalent de l'essence de térébenthine par $C^{20}H^{16}$; de même le camphre artificiel d'essence de citron ayant pour formule $C^{10}H^8,HCl$, l'équivalent de l'essence de citron est $C^{10}H^8$.

L'acide chlorhydrique est employé quelquefois comme réactif ; il forme des dissolutions colorées avec certaines matières organiques. C'est ainsi qu'il dissout l'albumine en se colorant en bleu au contact de l'air.

ACIDE SULFHYDRIQUE ET SULFURES.

Nous avons déjà dit que l'acide sulfhydrique est employé pour isoler les acides organiques combinés avec l'oxyde de plomb ; cette réaction est représentée d'une manière générale par la formule suivante :

$$PbO,A + HS = A,HO + PbS.$$

L'acide sulfhydrique sert, dans plusieurs cas, à hydrogéner des substances organiques. Ainsi l'alloxane se transforme en alloxantine quand on la traite par l'acide sulfhydrique :

$$\underbrace{C^8Az^2H^4O^{10}}_{\text{Alloxane.}} + HS = \underbrace{C^8Az^2H^5O^{10}}_{\text{Alloxantine.}} + S.$$

(MM. Liebig et Woehler.)

De même l'indigo bleu se change en indigo blanc sous l'influence de l'acide sulfhydrique :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo bleu.}} + HS = \underbrace{C^{16}H^6AzO^2}_{\text{Indigo blanc.}} + S.$$

Un grand nombre de substances perdent leur couleur lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide sulfhydrique; il est probable que l'acide sulfhydrique agit sur elles comme sur l'indigo, en les hydrogénant.

Nous rappelons que l'acide sulfhydrique décompose les corps azotés produits par l'action de l'acide azotique sur les carbures d'hydrogène, et qu'il donne naissance à des alcalis organiques artificiels. Si le composé sur lequel l'acide sulfhydrique réagit contient l'azote à l'état d'acide hypo-azotique, l'alcaloïde formé n'est pas sulfuré :

$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6HS = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + 4HO + S^6.$$

Mais s'il contient l'azote à l'état d'ammoniaque, l'alcaloïde est sulfuré :

$$\underbrace{3(C^4H^4O^2,AzH^3)}_{\text{Ammonialdéhyde.}} + 6HS = \underbrace{C^{12}H^{13}AzS^4}_{\text{Thialdine.}} + 6HO + \underbrace{2(AzH^3,HS)}_{\text{Sulfhydrate d'amm.}}.$$

(M. Zinin.)

Quelquefois l'hydrogène sulfuré s'unit simplement à la substance avec laquelle il est en contact (M. Cahours) :

$$\underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}} + 2HS = \underbrace{C^{14}H^7AzS^2}_{\text{Benzamide sulfurée.}}.$$

L'acide sulfhydrique peut, d'après quelques chimistes, modifier les corps organiques, et surtout les matières colorantes, en les désoxydant : il se produit alors de l'eau aux dépens de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique et de l'oxygène du corps organique; on observe en même temps un dépôt de soufre.

L'acide sulfhydrique attaque un grand nombre de corps oxygénés, chlorés ou bromés, et remplace l'oxygène, le chlore ou le brôme par du soufre; il se forme ainsi de nouveaux corps sulfurés.

Mais lorsqu'on se propose de faire entrer du soufre dans une molécule organique, on emploie de préférence les sulfures alcalins, et surtout le sulfhydrate d'ammoniaque.

C'est par cette méthode qu'on a pu préparer l'huile d'amandes amères sulfurée en faisant bouillir une dissolution alcoolique d'huile d'amandes amères avec du sulfhydrate d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\substack{\text{Huile d'amandes}\\ \text{amères.}}} + 2(AzH^3,HS) = 2AzH^3 + 2HO + \underbrace{C^{14}H^6S^2}_{\substack{\text{Huile d'amandes}\\ \text{amères sulfurée.}}}.$$

(Laurent.)

Une solution alcoolique de monosulfure de potassium enlève le chlore

aux substances organiques chlorées, et produit des corps sulfurés correspondant aux sulfures employés :

$$\underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}} + 2KS = 2KCl + C^4H^4S^2$$
$$C^4H^4Cl^2 + 2KS^2 = 2KCl + C^4H^4S^4$$
$$C^4H^4Cl^2 + 2KS^5 = 2KCl + C^4H^4S^{10}$$

(MM. Lœwig et Weidmann.)

$$\underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + KS = \underbrace{C^4H^5S}_{\text{Éther sulfhydrique.}} + KCl$$

(M. Regnault.)

$$\underbrace{C^4H^3Cl^2O}_{\text{Éther chloré.}} + HS = C^4H^3Cl^4SO + HCl$$
$$C^4H^3Cl^2O + 2HS = C^4H^3S^2O + 2HCl$$

(M. Malaguti.)

ACIDE CHROMIQUE.

L'acide chromique à l'état libre, ou bien le mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique, sont employés souvent pour produire des oxydations ; on doit même considérer l'acide chromique comme un oxydant très énergique. Dans la réaction de l'acide chromique sur une substance organique, l'acide chromique CrO^3 est ramené à l'état de sesquioxyde de chrôme Cr^2O^3. Souvent l'oxydation de la substance organique se fait avec une énergie qui détermine sa combustion complète : ainsi l'alcool s'enflamme instantanément lorsqu'on le met en contact avec de l'acide chromique cristallisé. Quand on parvient à modérer la rapidité de l'oxydation, l'alcool se change d'abord en aldéhyde et ensuite en acide acétique. Tous les corps qui peuvent être considérés comme des aldéhydes s'acidifient sous l'influence de l'acide chromique.

Les substances très oxygénées, telles que le sucre, les gommes, l'acide tartrique, donnent naissance à de l'acide carbonique et à de l'acide formique.

Plusieurs carbures d'hydrogène s'acidifient également lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide chromique.

Le stilbène $C^{28}H^{12}$ se change en huile d'amandes amères $C^{14}H^6O^2$, sous l'influence de l'acide chromique. (M. Laurent.)

Le benzoène $C^{14}H^8$ se transforme sous la même influence en acide benzoïque $C^{14}H^5O^3,HO$; dans cette réaction, il se produit en outre 2 équivalents d'eau. (M. Deville.)

PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

Le perchlorure de phosphore a été employé par M. Cahours pour modifier un grand nombre de corps organiques.

Le perchlorure de phosphore $PhCl^5$ paraît n'exercer aucune action sur

les carbures d'hydrogène, tandis qu'il agit souvent avec énergie sur les substances oxygénées. Quand on soumet à l'influence de cet agent des matières fixes et très riches en oxygène, telles que le sucre, l'amidon, la gomme, les acides tartrique, citrique, etc., on obtient des résultats très complexes, tandis qu'au contraire les substances volatiles donnent en général des résultats d'une très grande simplicité. Lorsque le perchlorure de phosphore agit sur une substance organique oxygénée, il lui enlève constamment 2 molécules d'oxygène qui peuvent être remplacées par 2 molécules de chlore ; dans le cas où ce remplacement n'a pas lieu, il se produit dans la molécule restante un phénomène de substitution régulière. Les deux exemples suivants serviront à résumer d'une manière claire ce mode d'action du perchlorure de phosphore. Nous choisirons l'huile d'amandes amères comme exemple :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Huile d'amandes amères.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + \underbrace{C^{14}H^6Cl^2}_{\text{Chlorobenzol.}}.$$

Si nous considérons, au contraire, un corps du groupe *alcool*, l'alcool vinique, par exemple, nous aurons :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}}.$$

Les corps comparables à l'huile d'amandes amères et les divers alcools se comportent exactement de la même manière.

Les nombreux acides des groupes benzoïque et acétique donnent des résultats semblables :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Chlorure de benzoïle.}}$$

$$\underbrace{C^{18}H^8O^4}_{\text{Acide cinnamique.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^{18}H^7ClO^2}_{\text{Chlorure de cinnamyle.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^{14}O^4}_{\text{Acide œnanthylique.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^{14}H^{13}ClO^2}_{\text{Chlorure d'œnanthyle.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^8O^6}_{\text{Acide anisique.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^{16}H^7ClO^4}_{\text{Chlorure d'anisyle.}}$$

On voit, dans les différents cas que nous venons de considérer, que la molécule organique a constamment perdu 2 molécules d'oxygène qui ont servi à transformer le perchlorure de phosphore $PhCl^5$ en un corps qui a pour formule $PhCl^3O^2$. Dès lors on se rend compte de l'inactivité du perchlorure de phosphore lorsqu'on le met en présence de corps qui ne renferment pas d'oxygène.

Les acides, les aldéhydes, les alcools, ne sont pas les seuls corps oxy-

génés sur lesquels le perchlorure de phosphore exerce une action de cette nature; les amides, par exemple, se comportent d'une façon toute semblable. Nous prendrons comme exemple la butyramide et la benzamide :

$$\underbrace{C^8H^9AzO^2}_{\text{Butyramide.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^8H^7Az}_{\text{Butyronitrile.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^2}_{\text{Benzamide.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}}$$

Mais tous les composés oxygénés volatils ne se comportent pas ainsi : si l'on prend, par exemple, un des acides hydratés que nous considérions tout à l'heure, on reconnaît que les éthers qu'il forme ne sont pas décomposés par le perchlorure de phosphore. M. Cahours, se fondant alors sur l'action réciproque du perchlorure de phosphore et de la vapeur d'eau qui donne naissance à de l'acide chlorhydrique et à du chloroxyde de phosphore, est amené à conclure que le perchlorure de phosphore n'agit que sur les corps qui renferment de l'eau de combinaison, tels que les acides hydratés, ou qui du moins contiennent l'hydrogène et l'oxygène sous une forme telle que la production de l'eau puisse facilement s'opérer. Or, l'acide sulfhydrique se comportant avec le perchlorure de phosphore de la même manière que l'eau et donnant de l'acide chlorhydrique et du chlorosulfure de phosphore, M. Cahours a dû nécessairement rechercher quel mode d'action exercerait le perchlorure de phosphore sur les composés sulfurés de nature organique. Il a reconnu par l'expérience que, dans l'action réciproque de ces corps, il se produit des phénomènes du même ordre que ceux qu'on observe avec les corps oxygénés. Ainsi on a :

$$\underbrace{C^{10}H^{12}S^2}_{\text{Mercaptan amylique.}} + PhCl^5 = PhCl^3S^2 + HCl + \underbrace{C^{10}H^{11}Cl}_{\text{Chlorhydrate d'amylène.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^6S^2}_{\text{Sulfure d'hydrobenzoïle.}} + PhCl^5 = PhCl^3S^2 + HCl + \underbrace{C^{14}H^6Cl^2}_{\text{Chlorobenzol.}}$$

Les formules qui représentent ces réactions sont calquées sur les précédentes ; elles n'en diffèrent qu'en ce que les 2 molécules d'oxygène qui opéraient la transformation de $PhCl^5$ en $PhCl^3O^2$ sont remplacées par 2 molécules de soufre qui servent à transformer le perchlorure de phosphore en chlorosulfure $PhCl^3S^2$.

Le perchlorure de phosphore est donc un réactif précieux qui forme par son action sur les corps organiques des composés nombreux et intéressants, qui sert à la fois de désoxydant et d'agent de chloruration. En le faisant agir sur des substances organiques convenablement choisies, on peut, soit reproduire des composés connus et déjà produits par d'autres

méthodes, tels que le chlorure de benzoïle, l'éther chlorhydrique, etc., soit obtenir des composés entièrement nouveaux.

L'iodure de phosphore est un agent de réduction et d'ioduration qui a été employé par MM. Berthelot et S. de Luca. Ces chimistes ont obtenu le propylène C^6H^6 et le propylène iodé C^6H^5I en distillant un mélange d'iodure de phosphore et de glycérine.

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

L'oxychlorure de phosphore peut être employé comme agent d'oxydation et de chloruration. C'est en faisant agir ce composé sur des sels organiques monobasiques, qu'on est parvenu à préparer plusieurs acides organiques anhydres. (Gerhardt.)

POTASSIUM.

Le potassium est employé souvent dans les recherches de chimie organique pour priver d'humidité les carbures d'hydrogène qui ne sont pas complétement desséchés par le chlorure de calcium : dans ce cas, l'eau est décomposée ; de l'hydrogène se dégage, et il se forme de l'hydrate de potasse KO,HO.

Les métaux alcalins ont été employés aussi avec succès pour isoler des radicaux organiques unis à certains métalloïdes.

Le potassium agit sur un grand nombre de substances organiques oxygénées ; il forme des sels de potasse lorsqu'on le met en présence des acides hydratés :

$$\underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + K = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + H.$$

On voit que dans cette réaction le potassium ne porte son action que sur l'eau d'hydratation de l'acide, et n'agit pas sur l'oxygène contenu dans l'acide acétique anhydre.

Le potassium réagit d'une manière générale sur les alcools en déplaçant un équivalent d'hydrogène et en se substituant à l'hydrogène éliminé :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool.}} + K = \underbrace{H + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool potassé.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool méthylique.}} + K = \underbrace{H + \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ K \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool méthylique potassé.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool amylique.}} + K = \underbrace{H + \left.\begin{matrix} C^2H^{11} \\ K \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool amylique potassé.}}$$

Quelquefois l'action du potassium sur les composés organiques est complexe et donne naissance à des produits très intéressants : c'est ainsi que l'on a pu obtenir l'éther carbonique C^4H^5O,CO^2 en faisant agir le potassium sur l'éther oxalique. (M. Ettling.)

On a employé le potassium amalgamé pour décomposer certains corps chlorés et reproduire les corps hydrogénés dont ils dérivent par substitution.

En traitant le trichloracétate de potasse par le potassium, on a régénéré de l'acétate de potasse. Cette réaction remarquable est représentée par la formule suivante :

$$KO,C^4Cl^3O^3 + 3HO + K^6 = KO,C^4H^3O^3 + 3KO + 3KCl.$$ (M. Melsens.)

POTASSE.

La potasse est un des réactifs dont le chimiste se sert le plus fréquemment pour modifier les corps organiques : elle peut être employée en dissolution aqueuse, en dissolution alcoolique, en fusion, ou bien mélangée à parties égales avec de la chaux et formant ce que l'on appelle de la *chaux potassée*.

La chaux potassée est moins fusible que la potasse, et présente l'avantage d'attaquer moins facilement les vases de verre ou de porcelaine.

Nous examinerons l'action de la potasse sur les principaux groupes de corps organiques.

Lorsqu'on fait agir sous l'influence de la chaleur la potasse caustique, ou mélangée à de la chaux, sur des matières organiques, les transformations que l'on opère sont dues en général à des phénomènes d'oxydation : l'eau de l'hydrate de potasse se trouve décomposée, l'hydrogène se dégage et l'oxygène se porte sur les substances organiques pour les modifier d'une manière plus ou moins profonde ; la potasse se combine ordinairement avec les acides qui prennent naissance dans cette réaction.

Sous l'influence de la chaleur et de la chaux potassée, les substances organiques qui appartiennent au groupe *alcool* s'oxydent et donnent naissance à des acides qui restent unis à la potasse.

L'alcool donne de l'acétate de potasse :

$$C^4H^6O^2 + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + H^4.$$

L'esprit de bois produit du formiate de potasse :

$$C^2H^4O^2 + KO,HO = KO,C^2HO^3 + H^4.$$

L'huile de pomme de terre forme du valérianate de potasse :

$$C^{10}H^{12}O^2 + KO,HO = KO,C^{10}H^9O^3 + H^4.$$

L'éthal donne naissance à de l'éthalate de potasse :

$$C^{32}H^{34}O^2 + KO,HO = KO,C^{32}H^{31}O^3 + H^4.$$

Les substances organiques qui appartiennent au groupe des aldéhydes ou des hydrures s'oxydent également sous l'influence de la potasse solide ou même en dissolution concentrée, et il se dégage encore de l'hydrogène.

L'aldéhyde forme de l'acétate de potasse :

$$C^4H^4O^2 + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + H^2.$$

L'huile d'amandes amères produit du benzoate de potasse :

$$C^{14}H^6O^2 + KO,HO = KO,C^{14}H^5O^3 + H^2.$$

L'hydrure de cinnamyle forme du cinnamate de potasse :

$$C^{18}H^8O^2 + KO,HO = KO,C^{18}H^7O^3 + H^2.$$

L'hydrure de salicyle donne naissance à du salicylate de potasse :

$$C^{14}H^6O^4 + KO,HO = KO,C^{14}H^5O^5 + H^2.$$ (MM. Dumas et Stas.)

Ces réactions ne sont nettes que lorsqu'on ne porte pas le mélange à une température trop élevée; car, sous l'influence d'une chaleur rouge, ou en présence d'un excès de potasse, les corps qui se sont formés d'abord éprouvent une nouvelle décomposition; il se dégage encore de l'hydrogène, il se produit de l'oxalate et finalement du carbonate de potasse.

A côté des phénomènes d'oxydation dont nous venons de parler viennent se placer des dédoublements très nets, qui s'opèrent sous l'influence de la potasse. Ainsi tous les éthers composés que l'on chauffe avec de la potasse donnent naissance à des sels de potasse et à de l'alcool. Dans cette réaction, la potasse détermine la fixation d'un équivalent d'eau, comme l'exprime la formule suivante :

$$\underbrace{C^4H^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther acétique.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

La plupart des corps gras, chauffés avec de la potasse, se *saponifient*, c'est-à-dire se dédoublent en glycérine et en acides gras qui restent combinés avec la potasse. On a démontré que dans la saponification d'un corps gras par un alcali, il se fixe une certaine quantité d'eau. (M. Chevreul.)

Il arrive quelquefois que la potasse détermine la fixation de l'eau sans opérer de dédoublement. Ainsi la chaux potassée, chauffée dans un tube fermé aux deux bouts avec du camphre, change ce corps en acide camphorique en déterminant la fixation d'un équivalent d'eau :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^2}_{\text{Camphre.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{20}H^{17}O^3}_{\text{Camphorate de potasse.}}.$$

(M. Delalande.)

Lorsqu'une substance organique est chauffée avec un excès de potasse, elle forme souvent du carbonate de potasse et un nouveau corps qui ne diffère du premier que par de l'eau et de l'acide carbonique. Ainsi, en distillant avec de la potasse des matières neutres, telles que du sucre, de la gomme, de l'amidon, etc., la potasse fixe de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit de l'acétone et de la métacétone. (Fremy.)

Dans ces décompositions, l'eau intervient quelquefois. En effet, l'acétate de potasse chauffé avec un excès de potasse donne du carbonate de potasse et de l'hydrogène protocarboné très pur :

$$KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^4. \text{ (M. Persoz.)}$$

Les substances organiques azotées se laissent attaquer en général par la potasse avec plus de facilité que les corps non azotés. Lorsque la réaction se fait à une température modérée, de l'ammoniaque se dégage, et il reste en combinaison avec la potasse un corps non azoté ou moins azoté que celui qui avait été soumis à l'expérience. Si la réaction s'opère à une température rouge, la matière organique se décompose complétement et laisse pour résidu du cyanure de potassium.

L'action de la potasse sur l'indigo représente du reste les différents genres de phénomènes qui peuvent se manifester dans l'action des alcalis sur une substance azotée.

Lorsqu'on fait chauffer de l'indigo avec une dissolution concentrée de potasse, l'indigo $C^{16}H^5AzO^2$ s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau, et se transforme en isatine $C^{16}H^5AzO^4$ qui reste combinée avec une certaine quantité de potasse; mais en même temps l'hydrogène de l'eau décomposée réagit sur une partie de l'indigo bleu non décomposé pour le transformer en indigo blanc $C^{16}H^6AzO^2$ (M. Laurent). Sous l'influence prolongée de la potasse, l'isatine se combine avec un équivalent d'eau pour former de l'acide isatique, qui reste uni à la potasse et constitue de l'isatate de potasse $KO,C^{16}H^6AzO^5$.

Si l'on continue à chauffer le mélange, l'isatate de potasse, en présence d'un excès de potasse, se change en anthranilate de potasse :

$$\underbrace{KO,C^{16}H^6AzO^5}_{\text{Isatate de potasse.}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{KO,C^{14}H^6AzO^3}_{\text{Anthranilate de potasse.}} + H^2.$$

(M. Fritzsche.)

Enfin, par l'action d'une température plus élevée, l'anthranilate de potasse donne naissance à du carbonate de potasse et à de l'aniline :

$$KO,HO + \underbrace{KO,C^{14}H^6AzO^3}_{\text{Anthranilate de potasse.}} = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}.$$

On voit par cet exemple que l'action de la potasse sur une substance azotée peut souvent donner naissance à des réactions très compliquées.

Plusieurs substances organiques azotées produisent des alcalis organiques volatils, lorsqu'on les distille avec de la potasse : c'est ainsi que M. Fritzsche a obtenu l'aniline en distillant l'indigo avec la potasse. Gerhardt a produit également par cette méthode un nouvel alcali volatil, la quinoléine, en distillant la quinine, la cinchonine ou la strychnine avec la potasse.

M. Wurtz a obtenu trois nouveaux alcalis volatils en chauffant avec de la potasse les éthers cyaniques de l'alcool, de l'esprit de bois et de l'huile de pomme de terre.

Si l'on met en présence de la potasse des substances organiques appartenant au groupe des amides, il se dégage au bout d'un certain temps de l'ammoniaque, et il se forme un acide qui reste uni à la potasse. Dans cette réaction, la potasse détermine la fixation d'un équivalent d'eau ; c'est ainsi que l'oxamide se change en acide oxalique et en ammoniaque :

$$\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^2O^3}_{\text{Oxalate de potasse.}} + AzH^3.$$

Lorsqu'on fait agir de la potasse sur des corps organiques sulfurés, le soufre se combine en général avec le potassium pour former du sulfure de potassium, et il se produit en même temps une nouvelle substance organique qui contient moins de soufre que celle qui a été soumise à l'action de la potasse, et qui souvent même n'est plus sulfurée. Dans quelques cas, le soufre s'élimine à l'état de sulfure de carbone. L'essence de moutarde donne, par l'action de la potasse, du sulfure de carbone et un nouvel alcali organique, la *sinapoline*.

L'action de la potasse sur les corps organiques chlorés présente différents cas que nous devons examiner séparément.

1° Un certain nombre de substances chlorées résistent à l'action de la potasse : tels sont la plupart des composés chlorés qui dérivent des carbures d'hydrogène par substitution; cependant cette règle n'est pas générale.

2° Les corps chlorés non oxygénés qui résultent de la combinaison du chlore avec un carbure d'hydrogène perdent une partie de leur chlore à l'état de chlorure de potassium, lorsqu'on les traite par de la potasse, surtout en dissolution alcoolique :

$$\underbrace{C^4H^4Cl^2}_{\text{Liqueur des Hollandais.}} + KO,HO = KCl + 2HO + C^4H^3Cl.$$

3° Un certain nombre de composés chlorés se comportent, en présence de la potasse, comme de véritables chlorures de métalloïdes; il se forme du chlorure de potassium, de l'eau et un acide oxygéné qui reste uni à la potasse :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + \underbrace{KO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}}.$$

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^2Cl}_{\text{Chlorure de cumyle.}} + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + \underbrace{KO,C^{20}H^{11}O^3}_{\text{Cuminate de potasse.}}.$$

Lorsqu'on soumet à l'action de la potasse un composé chloruré contenant plusieurs équivalents de chlore, la potasse n'attaque souvent qu'un seul équivalent de chlore, et l'on obtient un acide qui est encore chloré :

$$C^{20}Cl^6O^4 + 2(KO,HO) = KCl + 2HO + KO,C^{20}Cl^5O^5. \text{ (M. Laurent.)}$$

4° Les corps organiques chlorés peuvent s'hydrater sous l'influence de la potasse sans perdre du chlore :

$$\underbrace{C^{16}H^4ClAzO^4}_{\substack{\text{Isatine}\\ \text{monochlorée.}}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{16}H^5ClAzO^5}_{\substack{\text{Isatate de potasse}\\ \text{monochloré.}}}.$$

Ce que nous venons de dire de l'action de la potasse sur les corps organiques chlorés est applicable aux corps bromés.

Il peut arriver enfin que la potasse fasse éprouver simplement aux corps organiques une modification isomérique. Quand on laisse en contact pendant quelque temps de la potasse et de l'essence d'amandes amères brutes, on voit cette dernière substance se transformer en un corps cristallin, la benzoïne, qui est isomérique avec l'essence d'amandes amères. On a reconnu également que, sous l'influence de la potasse, la furfuramide se change en un corps isomérique qui est la furfurine. (M. Fownes.)

Les généralités que nous venons de présenter sur l'action du potassium et de la potasse sur les substances organiques doivent être également appliquées à l'action du sodium et de la soude sur les mêmes substances.

AMMONIAQUE.

L'ammoniaque peut agir sur les corps organiques comme alcali, et opérer quelques-uns des dédoublements que nous avons décrits en traitant de la potasse; elle peut aussi, comme la potasse, déterminer l'oxydation de quelques substances organiques : ainsi, en présence de l'air, l'ammoniaque transforme, comme la potasse, le tannin en une substance brune.

Mais l'action de l'ammoniaque sur les corps organiques est surtout importante à considérer lorsqu'elle a pour résultat de produire de nouvelles substances azotées.

Lorsqu'on traite l'éther oxalique par l'ammoniaque, il se forme un précipité cristallin d'oxamide :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}.$$

(M. Liebig.)

L'oxamide qui s'est formée dans cette réaction est un véritable corps organique azoté.

L'huile d'amandes amères que l'on soumet à l'action de l'ammoniaque donne naissance à un corps azoté, qui est l'hydrobenzamide :

$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Huile d'amandes amères.}} + 2(AzH^3) = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hydrobenzamide.}} + 6HO.$$

(Laurent.)

L'acide cyanique se combine avec l'ammoniaque et forme de l'urée artificielle :

$$\underbrace{C^2AzO}_{\text{Acide cyanique.}} + AzH^3 + HO = \underbrace{C^2Az^2H^4O^2}_{\text{Urée.}}.$$

(M. Woehler.)

L'ammoniaque agit souvent sur les corps organiques chlorés et produit des corps azotés. Le chlorure de benzoïle se change en benzamide sous l'influence de l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{14}H^7O^2Az}_{\text{Benzamide.}} + AzH^3,HCl.$$

Les corps azotés qui, dans les exemples précédents, ont pris naissance sous l'influence de l'ammoniaque, appartiennent à la classe des *amides*.

Il existe dans les plantes un certain nombre de corps incolores qui, par l'action de l'oxygène et de l'ammoniaque, se transforment en substances colorantes qui contiennent alors l'azote de l'ammoniaque.

L'orcine, substance incolore et non azotée, peut se combiner à la fois avec l'oxygène et avec l'ammoniaque pour se transformer en une substance colorante, qui est l'orcéine.

Il est probable qu'un grand nombre de principes colorés se forment dans des circonstances semblables. Ainsi la phloridzine se change, en présence de l'air et de l'ammoniaque, en phloridzéine (M. Stas). Sous les mêmes influences l'hématine se transforme en hématéine (M. Erdmann).

L'ammoniaque en contact avec les iodures ou les bromures des radicaux alcooliques peut former un grand nombre de bases nouvelles.

M. Hofmann, qui, le premier, a attiré l'attention des chimistes sur cette réaction importante, s'est servi du bromure et de l'iodure d'éthyle.

Lorsque de l'ammoniaque se trouve en présence de l'iodure d'éthyle, un ou plusieurs équivalents de son hydrogène sont successivement remplacés par un ou plusieurs équivalents d'éthyle; l'iode s'empare de l'hydrogène éliminé pour former un hydracide qui se combine avec la nouvelle base : il suffit de décomposer ce sel pour mettre en liberté l'alcali nouveau.

$$\underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{C^4H^7Az,HI}_{\text{Iodhydrate d'éthylamine.}} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzHI$$

$$AzH^3 + \underbrace{(C^4H^5I)^2}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = HI + \underbrace{C^8H^{11}Az,HI}_{\text{Iodhydrate de biéthylamine.}} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az,HI$$

$$AzH^3 + \underbrace{(C^4H^5I)^3}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = 2HI + \underbrace{C^{12}H^{15}Az,HI}_{\text{Iodhydrate de triéthylamine.}} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^6 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az,HI$$

En continuant ces substitutions, on est arrivé à remplacer l'hydrogène de l'ammoniaque, soit par du cyanogène, soit par des radicaux alcooliques, tels que l'éthyle, le méthyle, l'amyle, le butyryle, le phényle, etc. Dans les nouvelles bases ainsi produites, les équivalents de l'hydrogène de l'ammoniaque peuvent être remplacés par un nombre correspondant d'équivalents du même radical ou de radicaux différents.

Dans la méthyl-éthyl-amylamine, les 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par du méthyle, de l'éthyle et de l'amyle :

$$\underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} \qquad \underbrace{C^{16}H^{19}Az}_{\text{Méthyl-éthyl-amylamine.}} \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} Az$$

Lorsque ces alcalis dérivent de l'hydrate d'oxyde d'ammonium, les 4 équivalents d'hydrogène peuvent également être remplacés par des équivalents du même radical ou de radicaux différents. Tels sont les *hydrates d'oxydes de tétréthylammonium* et de *méthyl-éthyl-phényl-amyl-ammonium*.

$$\underbrace{H^4AzO,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde d'ammonium.}} = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO,HO$$

$$\underbrace{C^{16}H^{20}AzO,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde de tétréthylammonium.}} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} AzO,HO$$

$$\underbrace{C^{28}H^{24}AzO,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde de méthyl-éthyl-phényl-amylammonium.}} = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} AzO,HO$$

L'ammoniaque est donc utilement employée en chimie organique pour produire des corps azotés.

CHAUX ET BARYTE.

La chaux et la baryte sont employées quelquefois, comme la potasse et la soude, pour opérer des dédoublements. Ainsi la saponification, c'est-à-dire la transformation d'un corps gras en acide gras et en glycérine, se fait avec autant de facilité au moyen de la chaux et de la baryte qu'avec la potasse.

On se sert en général de la chaux ou de la baryte pour décomposer les acides organiques, et obtenir des produits volatils qui ne diffèrent des acides primitifs que par de l'acide carbonique :

$$\underbrace{2(C^4H^3O^3,CaO)}_{\text{Acétate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}$$

$$\underbrace{2(C^{14}H^5O^3,CaO)}_{\text{Benzoate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2}_{\text{Benzone.}}$$

$$\underbrace{2(C^{10}H^9O^3,CaO)}_{\text{Valérianate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{18}O^2}_{\text{Valérone.}}$$

$$\underbrace{C^{18}H^7O^3,HO}_{\text{Acide cinnamique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Cinnamène.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Acide cuminique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,HO}_{\text{Acide salicylique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^7O^5,HO}_{\text{Acide anisique.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}}$$

La margarone ne diffère de l'acide margarique que par de l'acide carbonique. (M. Bussy.)

La chaux et la baryte peuvent, dans certaines circonstances, fixer de l'acide carbonique à une température peu élevée. On a reconnu, en effet, que la lécanorine que l'on fait bouillir avec du lait de chaux donne naissance à du carbonate de chaux et à de l'orcine. (M. Schunck.)

La chaux sert, dans les analyses organiques, pour la détermination du chlore : toute matière organique chlorée que l'on chauffe au rouge, en présence de la chaux, est décomposée ; son chlore s'unit au calcium pour former du chlorure de calcium dont on apprécie la proportion par la méthode que nous avons décrite dans la chimie minérale.

OXYDES DE PLOMB ET DE MERCURE.

On se sert des oxydes de plomb et de mercure récemment précipités pour enlever le soufre à certains corps organiques sulfurés.

L'essence de moutarde que l'on met en contact avec l'hydrate d'oxyde de plomb se désulfure complétement et se change en sinapoline. (M. Simon.)

Lorsqu'on broie avec de l'oxyde de mercure récemment précipité la combinaison cristalline que l'essence de moutarde forme avec l'ammoniaque, tout le soufre contenu dans cette combinaison s'unit au mercure pour produire du sulfure de mercure, et l'on obtient un alcali organique qui a été nommé *sinnamine*. (MM. Robiquet et Bussy.)

PEROXYDES DE PLOMB ET DE MANGANÈSE.

Le peroxyde de plomb (oxyde puce, acide plombique) est employé dans les recherches chimiques pour produire des oxydations.

La plupart des acides fortement oxgyénés, tels que les acides tartrique, citrique, malique, sont décomposés souvent à froid par l'acide plombique, et produisent de l'acide carbonique et de l'acide formique qui restent en combinaison avec le protoxyde de plomb. (M. Persoz.)

Certains corps neutres, comme le glucose, éprouvent une décomposition semblable. (M. Surenburg.)

Les substances azotées sont, en général, facilement altérées par l'acide plombique.

L'alloxane se transforme, sous l'influence de ce réactif, en urée et produit en même temps de l'acide carbonique et de l'oxalate de plomb :

$$\underbrace{C^8H^4Az^2O^{10}}_{\text{Alloxane.}} + 2PbO^2 = 2CO^2 + \underbrace{2(PbO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de plomb.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

L'acide urique se change en allantoïne et en acide carbonique :

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2HO + 2PbO^2 = 2CO^2 + \underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 2PbO.$$

L'allantoïne donne, sous la même influence, de l'urée et de l'acide oxalique :

$$\underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 2HO + 2PbO^2 = \underbrace{2(C^2H^4Az^2O^2)}_{\text{Urée.}} + \underbrace{2(PbO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de plomb.}}.$$

(MM. Liebig et Woehler.)

Le peroxyde de manganèse peut, dans bien des cas, agir sur les substances organiques comme l'acide plombique, seulement son action est moins énergique; si l'on veut en augmenter l'intensité, on chauffe la substance organique avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse : presque tous les corps organiques donnent de l'acide formique sous l'influence de ce mélange.

Le permanganate de potasse agit comme un oxydant énergique sur un grand nombre de substances organiques ; il décompose presque tous les acides en produisant des acides formique, oxalique et carbonique.

CHLORURE DE CALCIUM.

Le chlorure de calcium n'est employé, en chimie organique, que pour déshydrater les substances liquides : comme le chlorure de calcium laisse dégager par l'action de la chaleur l'eau qu'il a absorbée, les substances, une fois desséchées, doivent être décantées et distillées à part; sans cette précaution la substance reprendrait l'eau que le chlorure de calcium avait d'abord absorbée. Toutefois les substances très volatiles peuvent être distillées sans inconvénient sur du chlorure de calcium.

Plusieurs corps organiques, tels que l'alcool, l'esprit de bois, contractent des combinaisons définies avec le chlorure de calcium. (MM. Graham et Kane.)

CHLORURE DE ZINC.

Le chlorure de zinc a été employé pour la première fois par M. Masson dans les recherches de chimie organique ; ce réactif peut devenir un agent précieux et servir à déshydrater les corps organiques ; il remplace, dans certains cas, l'acide sulfurique et même l'acide phosphorique anhydre.

En chauffant de l'alcool avec du chlorure de zinc, on obtient de l'éther et deux nouveaux carbures d'hydrogène qui paraissent être isomériques avec le gaz oléfiant. (M. Masson.)

Le camphre $C^{20}H^{16}O^2$ a été complétement déshydraté au moyen du chlorure de zinc et transformé en camphogène $C^{20}H^{14}$.

Avec le même agent, on a décomposé l'huile de pomme de terre en eau, qui a été absorbée par le chlorure de zinc, et en un carbure d'hydrogène, l'amylène, qui est représenté par la formule $C^{10}H^{10}$. (M. Balard.)

ÉTHERS IODHYDRIQUES.

Les chimistes ont particulièrement porté leur attention, dans ces dernières années, sur une série nouvelle d'agents énergiques : les *éthers iodhydriques*. Ces composés, dont nous avons déjà vu l'action sur l'ammoniaque, peuvent céder leur radical à plusieurs corps simples pour former de nouvelles combinaisons. Ainsi, on est parvenu à remplacer l'iode de l'éther iodhydrique par du zinc ; le zinc se substitue à l'iode, et forme avec l'éthyle un liquide volatil qui a reçu le nom de *zinc-éthyle*.

$$\underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther iodhydrique.}} + Zn^2 = \underbrace{C^4H^5Zn}_{\text{Zinc-éthyle.}} + ZnI. \quad \text{(Frankland.)}$$

Ces réactions ont été étendues à l'arsenic, au phosphore, à l'antimoine, au bismuth, à l'étain, etc., pour obtenir de l'arséniéthyle, du stibméthyle, du bismuth-éthyle, du stannéthyle, etc. (MM. Cahours, Cloez.)

FERMENTS.

Parmi les agents que le chimiste emploie pour modifier les substances organiques, il n'en est pas dont l'action soit à la fois plus curieuse et plus importante que celle des ferments.

Nous examinerons plus loin avec détail les circonstances qui caractérisent les principales fermentations ; notre but est de présenter seulement ici quelques généralités qui s'appliquent à toutes les espèces de fermentations.

La plupart des substances organiques se conservent indéfiniment, quand on les préserve du contact de l'air et de l'humidité ; il en est même qui peuvent se conserver sans altération dans l'eau distillée, à l'abri seulement du contact de l'air. Sous l'influence de l'air et de l'humidité, un certain nombre de corps organiques absorbent l'oxygène, dégagent de l'acide carbonique, souvent des carbures d'hydrogène, et finissent par se détruire complétement.

Les corps qui se décomposent ainsi sont, en général, ceux qui contiennent de l'azote au nombre de leurs éléments et qui n'affectent pas de formes cristallines déterminées ; nous citerons surtout les matières albumineuses que l'on trouve dans les animaux ou dans les végétaux, la fibrine, le caséum, etc.

Les substances qui s'altèrent spontanément présentent la propriété

bien curieuse de déterminer par leur présence la décomposition des corps organiques qui, à l'état de pureté, se seraient conservés sans altération. C'est ainsi que le sucre se change en alcool et en acide carbonique, sous l'influence de la levûre de bière. L'amygdaline se transforme en glucose, en acide cyanhydrique, en acide formique et en huile d'amandes amères, lorsqu'on la met en présence de la synaptase, etc. Cette décomposition d'une substance organique, sous l'influence d'un autre corps qui n'agit que par sa présence, a reçu le nom de *fermentation*. On appelle *ferment* le corps qui détermine la décomposition.

La fermentation se produit dans des circonstances que nous allons faire connaître.

Une fermentation ne se manifeste que sous l'influence de l'air ; mais lorsqu'elle est une fois commencée, elle peut continuer sans le contact de l'oxygène. Ce fait a été mis hors de doute par l'expérience suivante :

Des grains de raisins intacts furent introduits dans une éprouvette renversée sur le mercure et contenant de l'acide carbonique ; ce gaz fut renouvelé à plusieurs reprises, afin que tout l'air adhérent aux grains de raisin pût être chassé complétement. On écrasa ensuite, au moyen d'une baguette de verre, les grains qui se trouvaient dans l'éprouvette, en ayant le soin d'éviter la rentrée de l'air : la matière azotée et le sucre contenus dans le grain de raisin furent mis ainsi en présence l'un de l'autre, et cependant le suc put être conservé pendant plusieurs jours sans éprouver de fermentation ; mais au moment où on laissa entrer quelques bulles d'air dans l'éprouvette, la fermentation du suc commença et se continua même jusqu'à ce que tout le sucre fût détruit.

Pour expliquer ce phénomène, il suffit d'admettre que la substance azotée qui préexiste dans le raisin n'est pas un ferment, mais qu'elle peut le devenir par le contact de l'air. On sait, du reste, que si, par une cause accidentelle, la pulpe d'un fruit se trouve à découvert et que l'air y pénètre, la fermentation s'y détermine aussitôt. (GAY-LUSSAC.)

On doit donc admettre que l'air est indispensable pour commencer une fermentation.

Une température de 20° à 25° favorise beaucoup les fermentations, tandis que le froid les retarde et souvent même les arrête : aussi les fermentations se produisent-elles facilement en été et sont-elles au contraire très rares en hiver.

Tous les agents qui tendent à modifier les ferments s'opposent, en général, à la fermentation.

Les corps azotés de nature albumineuse se coagulent lorsqu'on les soumet à l'action d'une température de 70° à 80° ; on comprend donc que la fermentation s'arrête dès qu'on porte à l'ébullition une liqueur qui fermente.

En s'appuyant sur les principes précédents, on est parvenu à conserver pendant plusieurs années des substances alimentaires qui, dans les

circonstances ordinaires, éprouvent une fermentation rapide. Pour les conserver, on les prive du contact de l'air, et, de plus, on les soumet à une température qui détermine la coagulation des substances albumineuses qu'elles contiennent.

Les acides introduits dans une liqueur en arrêtent la fermentation lorsque le ferment qui s'y trouve est coagulé par cet acide. Les acides coagulant le caséum arrêtent la fermentation du lait.

Les alcalis, les carbonates alcalins employés en quantité suffisante, décomposent quelquefois les ferments et s'opposent à leur action. Dans la fermentation en grand des mélasses, il n'est pas rare de voir les sels alcalins se changer en carbonates alcalins, et s'opposer alors à la fermentation; pour l'exciter de nouveau, il suffit d'ajouter dans la liqueur une certaine quantité d'acide.

Les substances dites *antiseptiques*, telles que la créosote, l'essence de térébenthine, l'alcool, etc., préservent les substances animales de la décomposition en agissant sur l'albumine et en déterminant la coagulation de ce principe.

Les matières organiques éprouvent, sous l'influence des ferments, des décompositions qui varient avec leur nature.

Les substances qui appartiennent au groupe des sucres se dédoublent par l'action des ferments en alcool et en acide carbonique :

$$\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre de canne.}} + HO = \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + 4CO^2.$$

Dans cette réaction, le ferment détermine la fixation d'un équivalent d'eau.

L'amygdaline se dédouble également, sous l'influence d'un ferment qu'on appelle la synaptase, en quatre corps qui sont : l'acide formique, le glucose, l'huile d'amandes amères et l'acide cyanhydrique ;

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} = 3HO + \underbrace{C^6H^7O^7}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Huile d'amandes amères.}} + \underbrace{C^2AzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2(C^2HO^3,HO)}_{\text{Acide formique.}}.$$

Les dédoublements sont quelquefois accompagnés d'un dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. Ainsi le sucre, dans certains cas, donne naissance à de l'acide butyrique, de l'acide carbonique et de l'hydrogène :

$$\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre de canne.}} + HO = \underbrace{C^8H^7O^3,HO}_{\text{Acide butyrique.}} + 4CO^2 + 4H.$$

(MM. Gélis et Pelouze.)

Quand les corps sont sulfurés, les décompositions deviennent très complexes ; elles sont accompagnées d'un dégagement d'ammoniaque et

d'acide sulfhydrique ; il est difficile alors de les représenter par des équations.

Avant de produire des dédoublements, les ferments opèrent quelquefois des phénomènes d'hydratation : ainsi le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ se transforme, sous l'influence des ferments, en glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$ avant de se dédoubler définitivement en alcool et en acide carbonique. Il arrive souvent que, par l'action des ferments, un corps organique éprouve simplement une transformation isomérique qui modifie son équivalent sans altérer sa composition centésimale. Dans la fermentation lactique, le glucose anhydre $C^{12}H^{12}O^{12}$ se change en acide lactique qui a pour formule $C^6H^5O^5,HO$.

Les différentes transformations qui caractérisent la fermentation pectique sont dues également à des modifications isomériques produites sous l'influence d'un ferment.

L'action des ferments ne se borne pas à dédoubler les corps, à les hydrater, à leur faire éprouver des transformations isomériques ; elle peut déterminer, au contact de l'air, leur combustion lente. On peut même dire qu'aucune substance organique n'échappe à ce genre de décomposition qui caractérise les phénomènes généraux connus sous le nom de *pourriture*.

La pourriture est donc une combustion lente qui est déterminée par l'action de certaines substances azotées agissant comme ferment : dans cette combustion lente, comme dans les combustions ordinaires, l'oxygène est absorbé, et se porte sur l'hydrogène et le carbone de la matière organique pour former de l'eau et de l'acide carbonique. Les sels organiques eux-mêmes éprouvent une véritable combustion, quand on les abandonne au contact de l'air, en présence d'une substance azotée, et laissent des résidus de carbonates comme dans les combustions ignées. Ainsi toute matière organique trouve en général à côté d'elle, dans l'organisation végétale, un principe azoté qui peut, à la longue, la décomposer, et transformer ses éléments en eau, en acide carbonique et en ammoniaque. Nous reviendrons sur ces considérations importantes en traitant de la théorie des engrais.

Quelquefois les phénomènes d'oxydation produits par les ferments sont très simples et peuvent être représentés par des formules. Ainsi, sous l'influence de la levûre de bière et en présence de l'air, l'alcool se transforme en acide acétique :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO.$$

Plusieurs matières azotées d'espèces différentes peuvent produire la même fermentation ; la fermentation alcoolique est opérée par un grand nombre de substances azotées. Mais il arrive ordinairement que chaque espèce de fermentation exige un ferment spécial : la fermentation lactique,

par exemple, ne pourrait se produire avec l'agent qui détermine la fermentation pectique, et réciproquement. La fermentation de l'amygdaline demande également un ferment particulier.

Nous avons dit qu'un ferment est de sa nature éminemment altérable; aussi, pendant la fermentation, il éprouve presque constamment des modifications, et peut alors faire subir aux corps avec lesquels on le met en contact des transformations très différentes et qui correspondent aux états dans lesquels il se trouve. Le même ferment, suivant son altération, fait éprouver au sucre les modifications suivantes :

1° *Fermentation alcoolique*, caractérisée par le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique.

2° *Fermentation lactique*, caractérisée par la transformation du sucre en un acide isomérique avec le glucose.

3° *Fermentation butyrique*, caractérisée par un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène, et par la formation d'un acide volatil qui est l'acide butyrique.

4° *Fermentation visqueuse*, caractérisée par une production de mannite et d'une substance mucilagineuse isomérique avec le sucre (Pelouze); dans cette fermentation, il se dégage de l'hydrogène.

Lorsqu'on veut étudier les changements qu'un ferment produit sur un corps, il faut toujours tenir compte de l'état du ferment que l'on emploie, et s'assurer que pendant l'opération le ferment n'éprouve pas de modifications; autrement, au lieu d'avoir le résultat de l'action d'un seul ferment sur une matière organique, on n'aurait que les produits compliqués provenant de l'action d'une série de ferments agissant chacun différemment. (Boutron et Fremy.)

Tels sont les principaux réactifs qu'emploie le chimiste, non-seulement pour modifier les substances organiques, mais pour produire artificiellement un certain nombre de corps qui existent dans l'organisation végétale ou animale.

Nous citerons, en terminant ces généralités, quelques exemples de productions artificielles de corps organiques.

Les chimistes n'extraient plus des fourmis l'acide que sécrètent ces insectes; ils le préparent avec facilité en soumettant à l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse le sucre, la fécule ou la gomme.

L'acide oxalique, employé maintenant en si grande quantité dans les fabriques de toiles peintes, n'est plus retiré des *oxalis* ou des *rumex;* on le produit à très bon compte en traitant, par l'acide azotique, l'amidon ou le sucre.

La préparation de l'urée au moyen de l'urine, qui était une préparation à la fois difficile et repoussante, s'exécute actuellement d'une ma-

nière facile, en mettant du cyanate de potasse en contact avec le sulfate d'ammoniaque. (M. Liebig.)

L'acide succinique, qui ne s'obtenait autrefois qu'en attaquant le succin par l'acide azotique, peut être préparé en faisant réagir de l'acide azotique sur différents corps gras.

L'acide butyrique, que l'on extrait difficilement des produits de la saponification du beurre, se produit dans la fermentation du glucose. (Gélis et Pelouze.)

L'acide du lait, l'acide lactique, s'obtient maintenant en faisant fermenter certains corps neutres, tels que le glucose, le sucre de lait, les gommes, etc.

Le sucre de fruit, le glucose, ne se retire plus des fruits ; on le produit, pour les besoins de l'industrie qui en consomme de grandes quantités, en traitant l'amidon par l'acide sulfurique étendu.

On voit donc que le chimiste, à l'aide de ces réactifs, peut produire artificiellement des principes immédiats qui se sont formés dans l'organisation végétale ou animale. Le nombre de ces reproductions de corps organiques augmente chaque jour, et leur étude constitue aujourd'hui un des points les plus intéressants de la chimie.

CARACTERES QUI SERVENT A DÉTERMINER SI UNE MATIÈRE ORGANIQUE DOIT ÊTRE CONSIDÉRÉE COMME UNE ESPÈCE.

Avant de soumettre une substance organique aux différents réactifs dont nous venons d'examiner l'action d'une manière générale, il est indispensable de déterminer si cette substance est un principe immédiat pur, ou une combinaison en proportion définie de deux ou plusieurs corps, ou si elle doit être considérée comme un mélange de deux ou plusieurs principes immédiats. Dans ce dernier cas, en effet, les réactifs agiraient sur elle d'une manière complexe, et ses dédoublements ne présenteraient rien de net.

Les chimistes se servent de différentes méthodes pour déterminer la pureté d'un principe immédiat. Nous parlerons ici des plus importantes :

1° On a souvent recours à la détermination de la forme cristalline; il est difficile d'admettre, en effet, qu'une substance qui cristallise d'une manière régulière et avec une forme constante, ne soit pas absolument pure.

Lorsque la substance que l'on examine ne cristallise pas facilement et qu'elle est acide ou basique, on peut l'engager dans des combinaisons et produire alors des composés salins qui affectent des formes régulières.

2° Quand un principe immédiat est volatil, la constance de son point d'ébullition est un signe certain de sa pureté : c'est ainsi que l'alcool entre toujours en ébullition à 78°,4 et l'éther sulfurique à 35°,6. Pour soumettre une substance organique à cette épreuve, on l'introduit dans une petite cornue tubulée de verre C (*fig.* 5) qui communique avec un ballon également tubulé B; on engage dans la tubulure de la cornue un thermomètre *t* qui est fixé dans un bouchon, et qui plonge d'*une petite quantité* dans le liquide; on chauffe la cornue avec quelques charbons ou au moyen d'une lampe L, de manière à faire entrer le liquide en ébullition, et l'on note le nombre de degrés indiqué par le thermomètre. Si la substance que l'on examine est pure pendant toute la durée de l'ébullition, la température reste constante ; si, au contraire, la colonne thermométrique éprouve des variations, c'est que le liquide n'est pas pur. Cependant il y a quelques exceptions à cette règle ; elles se constatent surtout sur certains acides qui se déshydratent par l'action

de la chaleur, comme les acides succinique, œnanthique, etc.; le point d'ébullition s'élève à mesure que l'acide perd son eau.

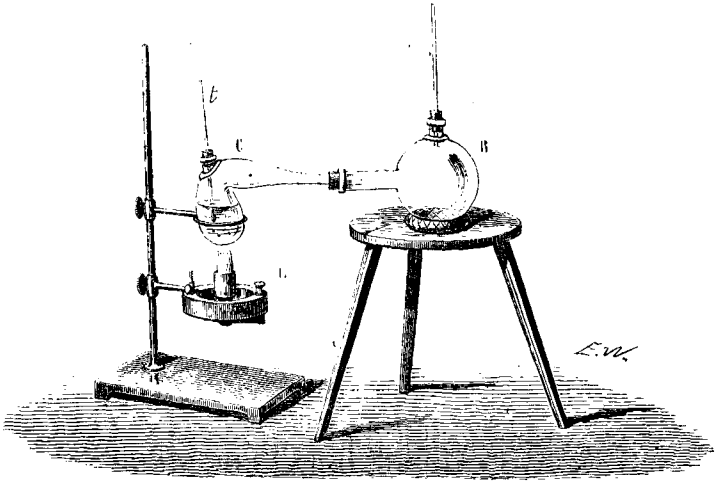


Fig. 5.

3° Lorsque le principe immédiat est solide et fusible, on peut en reconnaître la pureté en déterminant son point de fusion ou son point de solidification. Quand un principe immédiat est pur, en le préparant par des méthodes très différentes, il doit toujours présenter le même point de fusion. C'est ainsi que l'acide margarique fond toujours à 60°, quel que soit son mode de préparation, et que l'acide stéarique présente également un point de fusion constant à 70°. (M. Chevreul.)

Pour déterminer le point de fusion d'un corps organique, on l'introduit dans un petit tube de verre très mince que l'on plonge dans un bain d'eau froide dont on élève peu à peu la température en y ajoutant de l'eau chaude. Une première observation ne donne qu'une indication approximative ; mais trois ou quatre observations successives, dont on prend la moyenne, donnent, en général, un résultat exact. La température du bain est indiquée par un thermomètre qui sert en même temps à agiter le liquide.

Pour déterminer le point de solidification d'une substance organique, on introduit cette substance dans un tube de verre, et on la chauffe avec précaution ; quand elle est fondue, on y plonge un thermomètre, et l'on observe avec soin ses indications successives. La colonne de mercure s'abaisse à mesure que la substance se refroidit, et au moment où la solidification commence, la colonne reste stationnaire pendant quelques secondes : le thermomètre indique alors le point de solidification. Lorsque la plus grande partie de la masse se solidifie, il se produit un dégagement de chaleur qui fait souvent remonter de plusieurs degrés la colonne thermométrique.

4° Quand une substance organique peut entrer dans des combinaisons, il est toujours facile d'en constater la pureté en observant ses caractères avant de la faire entrer dans une combinaison, et après qu'on l'en a retirée; elle doit, dans les deux cas, se présenter avec des propriétés identiques. L'acide margarique, par exemple, forme avec la potasse un sel que l'on peut purifier facilement, et qui est remarquable par sa belle cristallisation. Pour s'assurer de la pureté de l'acide margarique, on pourra combiner cet acide avec la potasse, faire cristalliser le margarate de potasse, séparer l'acide margarique de sa combinaison avec la base, et déterminer ensuite ses propriétés. Si cet acide est fusible à 60°, s'il a la même composition élémentaire que le corps étudié avant qu'on le combinât avec la potasse, s'il a la même solubilité dans l'alcool et l'éther, etc., c'est que la substance que l'on a examinée est de l'acide margarique pur.

5° L'analyse élémentaire d'un corps organique est employée, dans un grand nombre de cas, pour reconnaître la pureté d'un principe immédiat; en le préparant, en effet, par différentes méthodes, il doit contenir toujours les mêmes proportions de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Si ces proportions viennent à changer, c'est que le corps n'est pas pur; il faut le soumettre alors à de nouvelles purifications.

6° On doit à M. Chevreul une excellente méthode qui sert principalement à apprécier la pureté d'un principe immédiat qui ne pourrait pas être soumis aux épreuves précédentes, et qui ne serait ni cristallisable, ni fusible, ni volatil. Cette méthode est connue sous le nom de *méthode des dissolvants;* elle a été employée par M. Chevreul, non-seulement pour déterminer si une substance organique doit être considérée comme une espèce pure, mais encore pour isoler des principes immédiats nouveaux.

Le principe de cette méthode peut être exprimé de la manière suivante :

On prend un poids déterminé d'une substance organique A qui exige 100 parties d'un liquide B pour être dissous. On la met en contact avec 10 parties du liquide B. Lorsqu'on juge que la dissolution est saturée, on la décante et l'on verse sur le résidu 10 parties de B. On obtient une seconde dissolution, qu'on décante comme la première; on continue d'opérer ainsi jusqu'à ce que la substance A soit entièrement dissoute, ou jusqu'à ce qu'elle cesse de céder quelque chose au liquide B. Enfin, on traite la substance de la même manière par d'autres liquides C, D, E, etc., qui peuvent être de l'alcool, de l'éther, de l'esprit de bois, etc.

Il peut se présenter deux cas :

1° Toutes les solutions fournies par la substance A avec un même liquide sont identiques; elles contiennent la même quantité d'un corps solide jouissant des mêmes propriétés, et alors la substance A est un principe immédiat pur ou une combinaison de deux ou plusieurs prin-

cipes immédiats; et la probabilité qu'on a de considérer comme telle la substance A est d'autant plus forte, que cette substance a été soumise à l'action d'un plus grand nombre de dissolvants ou à l'action d'un même dissolvant dans un plus grand nombre de circonstances variées.

2° La substance A n'est pas dissoute en totalité, ou, si elle est dissoute entièrement, toutes les dissolutions qu'elle a données successivement ne sont pas identiques; elles diffèrent par la proportion de la matière dissoute, par la couleur, l'odeur, etc.

Dans ce cas, la substance A n'est pas un principe immédiat pur.

C'est cette méthode qui a permis à M. Chevreul d'isoler quatre espèces de sels qu'il serait presque impossible de séparer autrement; savoir : le butyrate de baryte, le caproate de baryte, le caprate de baryte et le butyrate double de baryte et de chaux.

On ne saurait donc trop répéter qu'une analyse n'est satisfaisante qu'autant que l'on a séparé d'*une quantité donnée de matière tout ce qu'il est possible d'en isoler, et que les produits séparés, réduits à des espèces chimiques déterminées, représentent par leurs poids respectifs le poids de la matière analysée.* (M. CHEVREUL.)

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

On a essayé pendant longtemps d'analyser les matières organiques en les soumettant à l'action d'une température élevée et en déterminant la nature des corps pyrogénés qui prennent naissance; mais il est facile de comprendre pourquoi ces expériences n'ont donné aucun résultat satisfaisant. En effet, le nombre, la composition, la nature même des corps pyrogénés, varient avec la température à laquelle a été soumise la substance qui les a produits; en outre, ces corps nombreux, dont quelques-uns ne sont même pas connus, ne présentent souvent aucun rapport avec la composition de la matière soumise à l'action de la chaleur.

C'est Lavoisier qui, le premier, fit entrer les éléments d'une matière organique dans des combinaisons faciles à doser et d'une composition connue; il appliqua à la chimie organique la méthode d'analyse qu'on suit ordinairement en chimie minérale. Lorsqu'on veut, en effet, analyser une substance inorganique, un alliage, par exemple, on n'en dose pas ordinairement les éléments à l'état de liberté, mais on les engage dans des combinaisons dont on connaît exactement la composition. Ainsi l'étain est dosé à l'état d'acide stannique, le baryum, le plomb à l'état de sulfates, etc.

Lavoisier appliqua le même principe à l'analyse des matières organiques. Il les brûlait dans de grandes cloches remplies d'oxygène, à l'aide d'un miroir ardent, et convertissait ainsi leur carbone en acide carbonique, leur hydrogène et leur oxygène en eau : le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau servaient à calculer la composition de la substance organique.

Toutefois les appareils dans lesquels opérait cet illustre chimiste étaient compliqués, et les résultats de ses analyses n'ont pas été confirmés par les chimistes qui ont posé les bases de l'analyse organique.

Les procédés d'analyse fondés sur la transformation des matières organiques en acide carbonique, en eau et en azote, ne sont pas arrivés immédiatement au degré de perfection où nous les voyons maintenant; ils ont subi des modifications importantes dont nous allons présenter rapidement l'historique.

Berzelius chauffait les matières organiques avec un oxyde d'une réduction facile, comme le protoxyde de plomb et le minium, mais il n'arrivait qu'à des résultats approximatifs.

Le premier procédé qui ait donné la composition exacte d'une substance organique a été découvert en 1810 par Gay-Lussac et Thenard : ces chimistes l'ont appliqué à l'analyse d'un grand nombre de substances, parmi lesquelles nous citerons le sucre, les acides acétique,

oxalique et tartrique, le ligneux, la cire et quelques matières azotées, comme la fibrine et la gélatine.

Au lieu d'effectuer la combustion des matières organiques dans le gaz oxygène, comme le faisait Lavoisier, Gay-Lussac et Thenard les brûlaient avec une matière solide, contenant une grande quantité d'oxygène condensé sous un petit volume, et dans un état tel que la chaleur pût l'en dégager facilement : cette matière était le chlorate de potasse. Ils faisaient un mélange de chlorate de potasse et de la matière organique à analyser dans des proportions connues ; ils le mouillaient avec un peu d'eau et le transformaient en petites boules qui étaient séchées à 100 degrés dans une étuve. La combustion s'opérait dans un appareil composé d'un tube de verre BC (*fig.* 6) que l'on pouvait chauffer au moyen d'un lampe D, ou bien avec quelques charbons. On introduisait dans ce tube, par un robinet A d'une construction fort ingénieuse, un certain nombre de boulettes non pesées qui brûlaient aussitôt et dégageaient un mélange gazeux destiné à chasser l'air atmosphérique laissé dans le tube ; de cette manière, l'appareil se remplissait, avant l'expérience, d'un gaz identique avec celui qui devait y rester à la fin. On brûlait alors un poids connu de boulettes, et le gaz qui se dégageait par le tube E venait se rendre dans l'éprouvette F, qui était préalablement remplie de mercure ; en supposant que la matière à analyser ne fût pas azotée, on ne trouvait dans les produits gazeux que de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'oxygène en excès provenant du chlorate de potasse. L'acide carbonique était absorbé par la potasse, le résidu donnait l'oxygène ; on avait l'eau, en retranchant le poids de l'acide carbonique et du gaz oxygène dégagé, de l'oxygène contenu dans la matière organique et dans le chlorate de potasse ; le volume de l'acide carbonique obtenu donnait le poids du carbone ; la composition bien connue de l'eau permettait de calculer le poids de l'hydrogène.

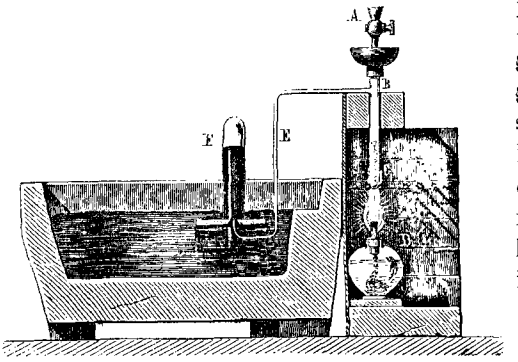


Fig. 6.

Quant à l'oxygène de la matière organique, on l'obtenait en soustrayant du poids de l'oxygène dégagé pendant l'expérience, et de celui contenu dans l'eau et l'acide carbonique, le poids de l'oxygène renfermé dans le chlorate de potasse employé.

Cette méthode, qui donne des résultats exacts dans des mains très exercées, présente cependant quelques inconvénients qui l'ont fait abandonner.

En effet, la combustion était quelquefois assez rapide pour déterminer la projection, et par conséquent la perte d'une certaine quantité de mélange. Dans l'analyse des substances azotées, il était souvent impossible d'empêcher la formation des vapeurs nitreuses, et, de plus, des matières volatiles distillaient avant d'avoir été décomposées par le chlorate de potasse. Enfin, l'eau étant déterminée par soustraction, toutes les erreurs se reportaient sur l'hydrogène, qui est de tous les corps simples celui dont l'équivalent est le plus léger. Il en résultait une incertitude sur la formule de la matière organique, surtout quand l'équivalent de cette substance était très élevé.

Pour rendre la combustion des matières organiques moins rapide, Berzelius ajoutait du sel marin au chlorate de potasse.

Gay-Lussac proposa de remplacer le chlorate de potasse par l'oxyde de cuivre, et cette substitution doit être considérée comme l'un des plus grands perfectionnements apportés depuis Lavoisier dans l'analyse organique. L'oxyde de cuivre présente, en effet, de nombreux avantages dans l'analyse (1) : on le prépare avec facilité ; sous un petit volume, il contient une quantité considérable d'oxygène ; il transforme complétement les matières organiques en acide carbonique, en eau et en azote, et cette décomposition, qui a lieu à une température assez basse pour être faite dans des tubes de verre, n'est pas cependant assez rapide pour causer des explosions.

La combustion des matières organiques azotées par l'oxyde de cuivre nécessite certaines dispositions particulières ; nous parlerons d'abord de l'analyse des matières organiques non azotées.

(1) L'oxyde de cuivre peut être préparé en grillant de la planure de cuivre dans un têt qu'on place dans le moufle d'un fourneau d'essai ou dans un double creuset.

On l'obtient ordinairement par la calcination de l'azotate de cuivre ; il est en poudre impalpable quand ce sel a été décomposé avec lenteur. Il brûle plus facilement que l'oxyde précédent les matières organiques, et doit être particulièrement employé pour analyser les substances dont la combustion est difficile.

La distillation du verdet (acétate de cuivre cristallisé) laisse un résidu de cuivre métallique très pyrophorique, qu'on oxyde facilement, et qui produit un oxyde propre à la combustion des matières organiques. Toutefois, comme le verdet n'est pas toujours un sel très pur, et qu'il contient quelquefois des sels de potasse, l'oxyde de cuivre obtenu par cette méthode peut retenir du carbonate de potasse qu'il faut enlever au moyen de l'eau bouillante. Aussi, dans les recherches de chimie analytique, donne-t-on généralement la préférence à l'oxyde de cuivre préparé, soit par le grillage du cuivre, soit par la calcination de l'azotate.

La planure de cuivre grillée sert principalement à remplir les tubes lorsqu'on a déjà introduit dans ceux-ci le mélange d'oxyde fin et de matière organique ; elle sert surtout à achever la combustion des gaz et des vapeurs qui se sont soustraits à l'action de l'oxyde de cuivre fin. Placée à l'extrémité effilée des tubes, elle permet la rentrée de l'air ou de l'oxygène, qui se ferait difficilement si l'on eût mis à cette place de l'oxyde pulvérulent.

L'oxyde de cuivre qui a servi aux analyses, étant mouillé avec de l'acide azotique et calciné au rouge, peut être employé pour opérer de nouvelles combustions.

Premier procédé d'analyse de Gay-Lussac.

On mélange $0^{gr},200$ à $0^{gr},400$ de matière organique avec 30 grammes environ d'oxyde de cuivre. On introduit ce mélange dans un tube de verre AB (*fig.* 7). Ce tube communique avec l'éprouvette D, au moyen d'un tube C qui vient se rendre dans la partie supérieure de l'éprouvette.

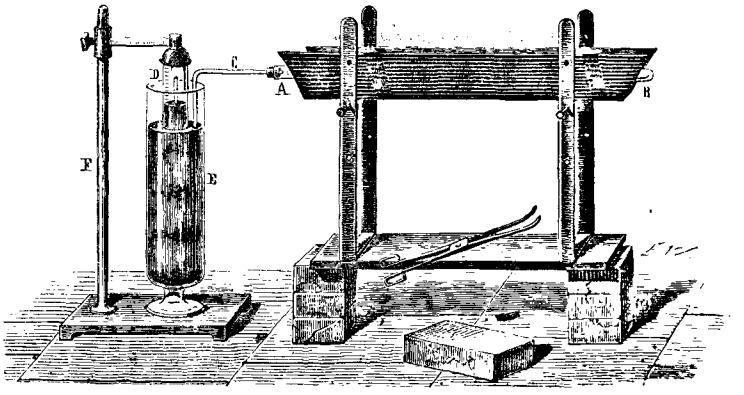


Fig. 7.

Cette éprouvette repose dans une large cloche E, remplie de mercure; elle est soutenue par un support F. Quand l'appareil est ainsi disposé, on détermine le niveau du mercure dans l'éprouvette, en tenant compte de la température et de la pression. On chauffe avec précaution le tube B; l'acide carbonique et la vapeur d'eau qui se dégagent viennent se rendre dans l'éprouvette, qui se soulève peu à peu. Lorsque le volume du gaz ne varie plus, on laisse refroidir l'appareil : l'augmentation de volume du gaz est due à l'acide carbonique que l'on mesure alors en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau.

On doit se garder, dans cette analyse, de chauffer le tube de verre à une température qui pourrait le déformer et en faire varier le volume. On évite ordinairement cette cause d'erreur en entourant le tube à combustion d'un lut réfractaire ou d'une feuille de clinquant.

Pour déterminer la quantité d'eau qui se produit dans cette combustion, on fait un nouveau mélange de matière organique et d'oxyde de cuivre, on l'introduit dans un tube qui communique avec un tube à chlorure de calcium destiné à condenser l'eau produite. La différence entre le poids de ce dernier tube, avant et après l'expérience, fait connaître la proportion d'eau qui s'est dégagée; une pompe aspirante est destinée à faire passer sur le tube à chlorure de calcium la vapeur d'eau qui restait dans l'appareil.

On voit que, par ce procédé, on détermine le carbone de la matière

organique en mesurant le volume de l'acide carbonique. L'hydrogène s'obtient dans une seconde expérience, en pesant l'eau qui se dégage; la différence entre le poids de la matière organique employée et les poids du carbone et de l'hydrogène trouvés par l'expérience donne la quantité d'oxygène.

Théodore de Saussure, et plusieurs autres chimistes après lui, se sont servis d'une méthode dans laquelle les matières organiques mêlées avec du sable étaient brûlées dans un excès d'oxygène.

Prout et Hermann opéraient la combustion des matières organiques avec l'oxyde de cuivre et dans un volume déterminé de gaz oxygène.

On sait que l'oxygène, en déterminant la combustion du carbone, donne un volume d'acide carbonique égal au sien. Lors donc qu'on brûle une substance organique, son carbone ne fait varier en aucune manière le volume de l'oxygène employé; l'hydrogène, au contraire, peut altérer ce volume. Si l'hydrogène contenu dans la substance organique est, relativement à l'oxygène, dans un rapport plus grand que dans l'eau, on observe une diminution de volume; si l'oxygène est, au contraire, en excès, le volume de l'acide carbonique est plus grand que celui de l'oxygène employé, parce que l'excès d'oxygène de la matière organique concourt à la formation de l'acide carbonique; et enfin, si l'hydrogène et l'oxygène existent dans les proportions mêmes de l'eau, le volume du gaz ne change pas par la combustion.

Supposons, pour faire mieux ressortir l'importance des faits précédents, que l'on brûle dans un excès d'oxygène, par exemple dans une quantité correspondante à 10 équivalents de ce corps, les matières suivantes que nous choisissons arbitrairement :

1° $C^4H^4O^2$,
2° $C^2H^2O^4$,
3° $C^4H^4O^4$.

Nous aurons :

1° $$C^4H^4O^2 + \underbrace{O^{10}}_{10\text{ vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + 4HO + \underbrace{O^6}_{6\text{ vol.}}.$$

Dix volumes de gaz mesurés avant la combustion se réduisent donc à 8 lorsque la combustion est terminée. Les 2 volumes d'oxygène qui manquent ont été employés à brûler les 2 équivalents d'hydrogène que la matière organique renfermait au delà de la proportion nécessaire pour faire de l'eau.

2° $$C^2H^2O^4 + \underbrace{O^{10}}_{10\text{ vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + 2HO + \underbrace{O^{10}}_{10\text{ vol.}}.$$

Dans cette combustion, l'augmentation de volume est proportionnelle à l'excès d'oxygène sur l'hydrogène. Les 2 équivalents d'oxygène qui excèdent la quantité nécessaire pour faire de l'eau deviennent libres.

$$3^{\circ} \quad CH^4O^4 + \underbrace{O^{10}}_{10\text{ vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + 4HO + \underbrace{O^8}_{8\text{ vol.}}.$$

L'hydrogène et l'oxygène se trouvent ici dans les proportions mêmes de l'eau ; le carbone brûle seul, l'eau se condense, et le volume du gaz ne peut changer par la combustion, puisque le carbone, en brûlant dans l'oxygène, ne fait pas varier le volume de ce gaz.

On voit donc que la détermination des produits gazeux provenant de la combustion des matières organiques dans l'oxygène peut servir à constater certains rapports entre les quantités respectives de l'hydrogène et de l'oxygène contenues dans les matières organiques. La présence de l'azote ne s'opposerait pas à cette appréciation, car il serait facile de déterminer la proportion de ce gaz en absorbant l'acide carbonique au moyen d'un alcali et l'oxygène par le phosphore.

Ce procédé n'est, du reste, important qu'au point de vue théorique et n'est plus employé.

On doit à M. Persoz un mode particulier de combustion qui peut être utile dans certains cas, et qui consiste à calciner les matières organiques avec le sulfate de bi-oxyde de mercure ; il se dégage un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique : on obtient la composition de la matière organique, en déterminant le rapport de ces deux gaz au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, qui absorbe l'acide sulfureux et laisse l'acide carbonique.

Procédé d'analyse de M. Chevreul.

Nous donnerons ici le principe d'un procédé d'analyse élémentaire très exact que M. Chevreul a employé dans ses belles recherches sur les corps gras. Cette méthode consiste à brûler une matière organique par l'oxyde de cuivre dans un volume connu d'air, et à déterminer ensuite le volume et la nature des gaz qui se sont produits.

La combustion de la matière organique est opérée, dans un tube de verre A d'une capacité de 26 centimètres cubes, par une quantité connue d'oxyde de cuivre fin ; les gaz passent sur une colonne de planure de cuivre préalablement oxydée par une calcination au contact de l'air. On détermine par des pesées très précises le poids du tube, du cuivre grillé, de l'oxyde de cuivre et de la matière organique ; le tube à combustion communique, au moyen d'un bouchon, avec un tube de dégagement B d'une longueur de $0^m,760$, qui plonge dans une cuve à mercure C et s'engage sous une éprouvette graduée D.

La capacité du tube à combustion et celle du tube à dégagement ont été déterminées avec soin par un jaugeage au mercure. Connaissant la densité et le poids : 1° du cuivre grillé, 2° de l'oxyde, 3° de la matière

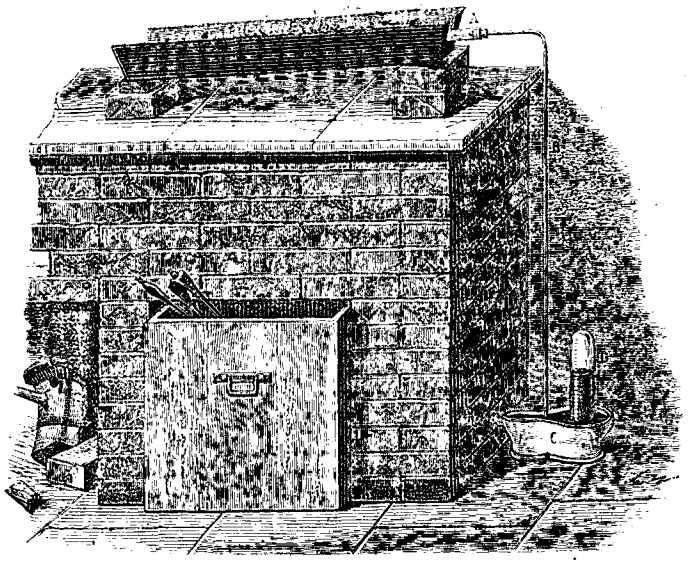


Fig. 8.

organique, il est facile de déterminer le volume de chacune de ces substances; or, en faisant la somme des volumes, la soustrayant de la capacité des tubes, on a la quantité d'air qui s'y trouve.

La combustion doit être opérée avec lenteur; les gaz se rendent dans l'éprouvette graduée; lorsque la combustion est terminée, on laisse refroidir le tube; le mercure remonte dans le tube de dégagement, on note la hauteur de la colonne de mercure qui s'élève au-dessus du niveau de la cuve pour en tenir compte dans la détermination du volume du gaz contenu dans les deux tubes.

On pèse alors de nouveau le tube à combustion; la différence du poids actuel avec le poids primitif provient : 1° de ce que le tube ne contient plus de substance organique; 2° de ce que l'oxyde de cuivre a cédé une partie de son oxygène pour brûler la matière organique.

Pour établir la composition de la matière organique, il ne reste donc plus qu'à déterminer : 1° la quantité de gaz restée dans les tubes après l'opération; 2° la proportion de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote contenus dans les produits de l'opération, ainsi que celle du carbone et de l'hydrogène qui pourraient avoir échappé à l'action comburante de l'oxyde de cuivre.

Ces déterminations se font par des méthodes qui se trouvent décrites dans l'ouvrage de M. Chevreul sur les corps gras.

M. Chevreul a reconnu qu'en brûlant les corps gras par l'oxyde de cuivre, il se dégage toujours une certaine quantité de gaz hydrocarburés qui échappent à la combustion. Cette observation importante ne doit jamais être perdue de vue, lorsqu'on analyse des corps qui contiennent une proportion considérable de carbone et d'hydrogène; il est indispensable, dans ce cas, d'opérer dans une atmosphère d'oxygène.

M. Chevreul s'est assuré, en outre, que dans la combustion d'un corps gras par l'oxyde de cuivre, il ne reste jamais dans le tube de résidu charbonneux; car l'oxyde, repris par l'acide azotique étendu, se dissout complétement.

Le plus simple de tous les procédés d'analyse, et qui a remplacé ceux dont nous venons de parler, est dû à M. Liebig. Nous le décrirons avec détail.

Procédé d'analyse de M. Liebig.

Le procédé d'analyse organique que l'on doit à M. Liebig est aussi simple qu'exact; il a contribué beaucoup aux progrès si rapides que la chimie organique a faits depuis quelques années.

Dans ce procédé, la substance organique brûlée avec un corps riche en oxygène, comme l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb, se transforme en acide carbonique et en eau que l'on pèse séparément. Le poids de l'acide carbonique sert à calculer la proportion de carbone contenue dans la matière organique. Le poids de l'eau permet d'obtenir la proportion d'hydrogène. Si le poids de l'hydrogène ajouté à celui du carbone représente le poids de la substance soumise à l'analyse, c'est que cette matière n'est pas oxygénée; dans le cas contraire, la différence exprime le poids de l'oxygène contenu dans la substance.

Le principal avantage de la méthode de M. Liebig est de déterminer au moyen de la balance, et par conséquent avec une grande exactitude, le carbone et l'hydrogène des corps organiques.

Nous supposerons que la substance qu'il s'agit d'analyser a été préalablement soumise à une dessiccation complète. Nous donnons plus loin, en traitant de la détermination des équivalents des corps organiques, les méthodes que l'on emploie pour dessécher les substances organiques.

Nous supposerons également que le corps soumis à l'analyse ne contient pas l'azote au nombre de ses éléments.

Avant de commencer l'analyse, l'opérateur dispose les différentes parties de son appareil, que nous décrirons successivement.

Tube à combustion. — On choisit d'abord un fort tube de verre peu fu-

Fig. 9.

sible, long d'un mètre environ, ayant un diamètre intérieur de 9 à 15 mil-

limètres et une épaisseur de 2 millimètres. On chauffe ce tube à la lampe d'émailleur, et on l'effile de manière à lui donner la forme représentée dans la figure 9. On le ferme en A.

Quand on veut se servir du tube, on le nettoie d'abord intérieurement avec un morceau de papier joseph fixé à l'extrémité d'une tige de fer; on le dessèche en le chauffant légèrement et en introduisant dans son intérieur un autre petit tube de verre servant à aspirer de l'air chaud qui opère ainsi la dessiccation.

Le tube à combustion, une fois effilé, doit avoir une longueur de 60 à 70 centimètres.

Quand le tube est sec, on le ferme avec un bouchon.

Tube à chlorure de calcium. — Le tube à chlorure de calcium est destiné à condenser l'eau qui se produit pendant la combustion (*fig.* 10). Le chlorure de calcium est maintenu dans ce tube à l'aide de tampons de coton placés en *a* et *b*. L'extrémité *ad* est mise en communication avec le tube à combustion par le bouchon *d*. L'autre extrémité est fermée par le bouchon *c* traversé par une branche du tube à potasse.

Fig. 10.

On doit s'assurer que le chlorure de calcium ne contient pas de chaux en excès; car alors ce corps absorberait non-seulement l'eau, mais une certaine partie de l'acide carbonique produit pendant la combustion : l'analyse serait inexacte.

Pour préparer le chlorure de calcium aussi neutre que possible, on dessèche au rouge naissant le chlorure de calcium du commerce, que l'on a préalablement humecté avec de l'acide chlorhydrique : la dessiccation ne doit pas être poussée jusqu'à ce que le chlorure entre en fusion; on a remarqué, en effet, que le chlorure de calcium qui reste poreux absorbe plus facilement l'eau que celui qui a été fondu.

Bouchon de liége. — On doit adapter au tube à combustion un bouchon de liége dans lequel vient s'introduire l'extrémité *ad* du tube à chlorure de calcium, et qui établit ainsi une communication entre le tube à combustion et le tube à chlorure de calcium. Ce bouchon doit être mou, lisse, aussi exempt que possible de pores et de nœuds; il doit entrer avec difficulté dans le tube à combustion : on perce dans l'axe de ce bouchon, avec une lime ronde et fine, un trou bien arrondi dans lequel pénètre à frottement dur la partie B du tube à chlorure de calcium. Le bouchon, avant d'être employé, est desséché à une température de 100°. Cette dessiccation ne doit pas être opérée à une température plus élevée, car le bouchon deviendrait cassant et boucherait incomplétement le tube.

Condensateur de Liebig. Appareil à potasse. — C'est un appareil de verre dans lequel l'acide carbonique vient se dissoudre; on le nomme *condensateur* ou *appareil à boules de Liebig :* il est composé de cinq boules disposées comme le représente la figure 11.

La boule *n* doit être assez grande pour contenir au besoin tout le liquide qui se trouve dans les autres boules *c*, *b*, *a*, *m*.

On introduit dans l'appareil une dissolution de potasse à 45°, ou mieux d'une densité égale à 1,27. Il y aurait de l'inconvénient à employer une dissolution de potasse trop concentrée, parce que le carbonate de potasse qui prend naissance pendant l'opération, étant peu soluble dans un grand excès de potasse, se déposerait, obstruerait bientôt l'appareil et l'empêcherait de fonctionner.

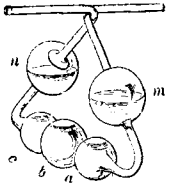


Fig. 11.

Il faut également avoir soin de prendre une potasse qui ne contienne pas de soude, parce que le carbonate de soude, étant à peine soluble dans la potasse concentrée, obstruerait également le condensateur : pour éviter la présence de la soude, on emploie habituellement la potasse extraite du tartre.

Pour remplir de potasse le condensateur, on plonge l'extrémité *m* de l'appareil dans la dissolution de potasse caustique, contenue dans un verre, et l'on fait monter la liqueur dans l'appareil en aspirant avec précaution par l'extrémité *n*. On doit donner à l'appareil la position indiquée (*fig.* 12) pour éviter l'introduction de la potasse dans la bouche ; on peut, du reste, interposer entre la bouche et l'extrémité *n* de l'appareil un tube aspirateur (*fig.* 13).

Fig. 12.

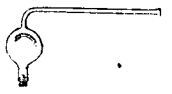


Fig. 13.

La potasse étant une fois introduite dans le condensateur, on dessèche intérieurement et extérieurement les deux bouts du tube avec de petits morceaux de papier buvard tordu, et l'on essuie l'appareil avec un linge bien sec.

Tube de caoutchouc. — L'extrémité *bc* du tube à chlorure de calcium communique avec l'extrémité *m* du condensateur à boules, au moyen d'un petit tube de caoutchouc. On peut faire ce tube en rapprochant les deux sections d'une lame de caoutchouc qui vient d'être coupée avec de bons ciseaux parfaitement propres ; on réunit ensuite les deux parties rapprochées avec les ongles et en les pressant l'une contre l'autre. On trouve, du reste, chez les fabricants de produits chimiques, des tubes de caoutchouc de toutes dimensions, qui sont très solides.

Fig. 14.

Feuille de cuivre gratté. — Pour éviter que le tube à combustion ne

fonde au moment où il est couvert de charbons rouges, on l'entoure d'une bande de cuivre gratté que l'on a eu soin de faire recuire. Cette bande est fixée avec de petits bouts de fil de cuivre également recuits (*fig.* 14).

Grille à combustion. — La grille sur laquelle est placé le tube à combustion est faite avec de la tôle forte; elle est longue de 70 à 80 centimètres (*fig.* 15). Le fond AB de la grille est percé d'étroites ouvertures transversales qui laissent entrer l'air nécessaire à la combustion. Il est

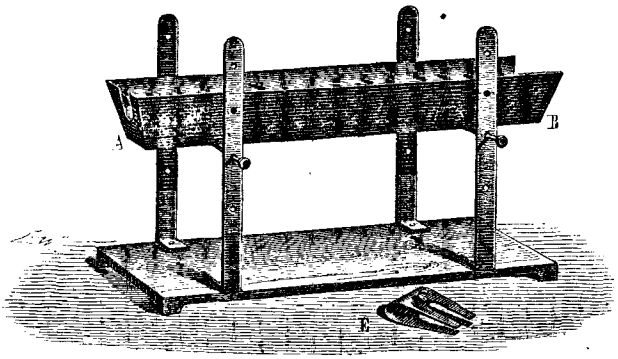


Fig. 15.

utile, dans certaines combustions, surtout dans l'analyse des substances volatiles, de préserver pendant un certain temps une partie du tube de l'action de la chaleur; on se sert alors d'écrans de tôle E que l'on met à cheval sur le tube à combustion.

Mortier. — Le mélange de substance organique et d'oxyde de cuivre se fait dans un mortier de porcelaine qui ne doit pas être verni intérieurement; ce mortier est plus large que haut (*fig.* 16); avant de s'en servir, on a soin de le dessécher à l'étuve ou au-dessus d'un fourneau.

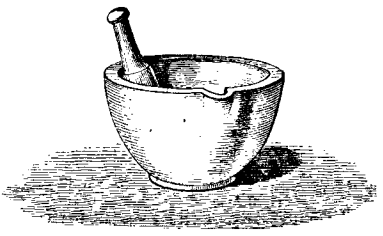


Fig. 16.

Oxyde de cuivre. — L'oxyde de cuivre que l'on emploie provient de la calcination de l'azotate de cuivre; on en remplit presque entièrement un creuset de Hesse d'un décilitre environ de capacité (*fig.* 17); le creuset est fermé avec son couvercle et soumis pendant vingt minutes à une température d'un rouge sombre. Pour se servir de l'oxyde, on laisse refroidir le creuset jusqu'à ce qu'on ait de

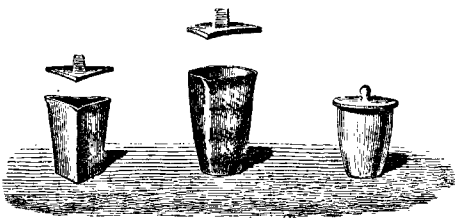


Fig. 17.

la peine à le tenir dans la main sans se brûler. Il ne faudrait pas chauffer pendant longtemps le creuset à une température d'un rouge vif, car l'oxyde éprouverait alors une sorte de fritte et deviendrait difficile à pulvériser.

Lorsqu'on emploie dans l'analyse de la tournure de cuivre grillée, on la calcine avec les mêmes précautions que l'oxyde de cuivre fin.

Chromate de plomb. — Dans quelques combustions difficiles, on remplace l'oxyde de cuivre par le chromate de plomb. Ce sel s'emploie comme l'oxyde de cuivre; on doit le faire chauffer dans un creuset avant de le mélanger avec la substance.

Substance soumise à l'analyse. — La substance que l'on se propose d'analyser peut être solide et non volatile, solide et volatile, liquide et volatile, liquide et non volatile.

Chaque espèce de corps demande des précautions particulières pour être brûlée.

Si la substance est solide et non volatile, on la réduit en une poudre aussi fine que possible, et on la laisse dans l'étuve jusqu'à ce qu'on la mélange avec l'oxyde de cuivre fin et qu'on l'introduise dans le tube à combustion. Une substance solide et volatile ne doit pas être desséchée à l'étuve; elle exige un mélange avec l'oxyde de cuivre moins intime que dans le cas précédent; la combustion est ordinairement plus facile.

Lorsque la substance est liquide et volatile, on l'introduit dans une, ou mieux dans deux petites ampoules de verre dont la forme est indiquée (*fig.* 18).

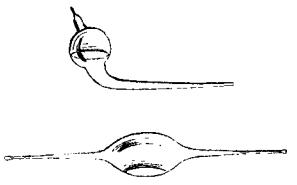


Fig. 18.

On pèse d'abord les ampoules vides, puis on les remplit avec le liquide que l'on se propose d'analyser.

Pour remplir ces ampoules dont l'ouverture est capillaire, on commence par les chauffer à la lampe; on plonge ensuite leur pointe dans le liquide. Celui-ci se précipite dans l'ampoule dès que la température vient à s'abaisser; si le liquide est très volatil, il se forme aussitôt des vapeurs qui chassent le liquide, ainsi que l'air qui pourrait rester dans l'ampoule : dans ce cas, le liquide ne remplit l'ampoule que lorsqu'elle est tout à fait froide.

Lorsque le liquide n'est pas très volatil, il n'en arrive d'abord dans l'ampoule qu'une petite quantité; on chauffe alors de nouveau l'ampoule, et lorsque le liquide qu'elle contient est en ébullition, on plonge de nouveau la pointe de l'ampoule dans le liquide qui s'introduit alors à mesure que celle-ci se refroidit.

Les ampoules étant ainsi remplies, on les pèse, on détermine la quantité de liquide qu'elles contiennent en prenant la différence entre le poids des ampoules avant et après l'introduction du liquide, puis on les introduit dans le tube à combustion.

Quand la substance n'est pas très volatile, la pointe de l'ampoule peut

rester ouverte pendant la pesée; mais si le corps est très volatil, on ne pèse l'ampoule que lorsque sa pointe a été fermée à la lampe; avant de l'introduire dans le tube à combustion, on fait un léger trait avec une lime fine sur le col de l'ampoule, on en brise la pointe, et l'on fait tomber les deux parties dans le tube à combustion.

Pour faire l'analyse des substances liquides peu volatiles, comme les huiles, on les pèse dans des tubes, ou mieux dans des nacelles de verre, en ayant soin de faire pénétrer de l'oxyde de cuivre dans les tubes ou les nacelles; sans cette précaution, il pourrait y rester une petite quantité de matière charbonneuse non brûlée.

Dans l'analyse des substances organiques liquides peu volatiles, nous conseillerons particulièrement l'emploi des nacelles de plomb ou d'étain qui fondent facilement sous l'influence de la chaleur et mettent les substances organiques en contact avec l'oxyde de cuivre.

PRATIQUE DE L'ANALYSE.

Nous supposerons que l'on soumette à l'analyse une substance organique solide, comme le sucre.

On commence par faire rougir le creuset de Hesse qui contient l'oxyde de cuivre. Pendant cette calcination, on pèse avec soin le tube à chlorure de calcium, le condensateur de Liebig, et l'on pèse également, avec une grande précision, une quantité de sucre qui peut varier entre 0gr,350 et 0gr,600. Cette substance est placée dans une petite capsule de porcelaine ou de platine; on la laisse dans l'étuve jusqu'au moment du mélange.

Le mortier est ordinairement placé sur une feuille de papier blanc glacé qui permet de recueillir les projections d'oxyde qui pourraient se faire au moment du mélange.

On met dans le mortier une petite quantité d'oxyde de cuivre encore très chaud, on la broie rapidement avec le pilon; on l'introduit au moyen d'un entonnoir dans le tube à combustion en l'agitant dans tous les sens, on la met ensuite de côté. Cette première opération, que l'on nomme un *lavage*, a pour but d'enlever les traces d'humidité et de substances étrangères qui pourraient se trouver dans le mortier et dans le tube à combustion. On introduit dans le tube à combustion (*fig.* 9) de A en B une petite quantité d'oxyde de cuivre; quelques chimistes mettent dans cette partie du tube de l'oxyde de cuivre fin; d'autres introduisent un mélange d'oxyde fin et de tournure de cuivre grillée, qui facilite la rentrée de l'air à la fin de l'opération.

On jette dans le mortier 30 ou 40 grammes d'oxyde de cuivre fin; on fait tomber sur cet oxyde la substance pulvérisée, en ayant le soin de *laver* à plusieurs reprises la petite capsule qui la contenait, avec de l'oxyde de cuivre. On mélange aussi exactement que possible l'oxyde de cuivre avec la substance en broyant sans comprimer; le mélange est versé en-

suite dans une main de cuivre (*fig.* 19) qui sert à introduire l'oxyde dans le tube à combustion : ce mélange se trouve dans le tube de B en C. On met dans le mortier une nouvelle quantité d'oxyde qui sert à *laver* le mortier, le pilon et la main de cuivre; on introduit l'oxyde qui a servi au lavage dans le tube de C en D ; on achève de remplir le tube de D en E avec de l'oxyde de cuivre fin et chaud, jusqu'à 3 centimètres de son ouverture. On interpose quelquefois dans la colonne de D en E une certaine quantité de tournure de cuivre grillée qui divise la masse et facilite le passage du gaz.

Fig. 19.

Le tube à combustion étant ainsi disposé, on l'entoure d'une feuille de cuivre gratté.

Si le mélange de substance organique et d'oxyde de cuivre a été fait par une main exercée et avec une grande rapidité, l'oxyde de cuivre employé encore chaud n'a absorbé qu'une petite quantité d'eau que l'on peut souvent négliger. On frappe alors à plusieurs reprises le tube dans toute sa longueur et à plat, sur une table, de manière à faire sortir l'oxyde de la partie effilée et à former dans toute l'étendue du tube, à la partie supérieure, une espèce de canal qui permette, à la fin de l'analyse, la rentrée de l'air.

Lorsque, pendant le mélange, l'oxyde de cuivre a absorbé, à l'air, de l'humidité, et que l'on tient surtout à déterminer avec précision la proportion d'hydrogène contenue dans une substance organique ; il est indispensable d'enlever, par une dessiccation préalable, l'humidité qui a été absorbée par l'oxyde.

On met alors le tube à combustion dans l'auge AB (*fig.* 20) ; on le

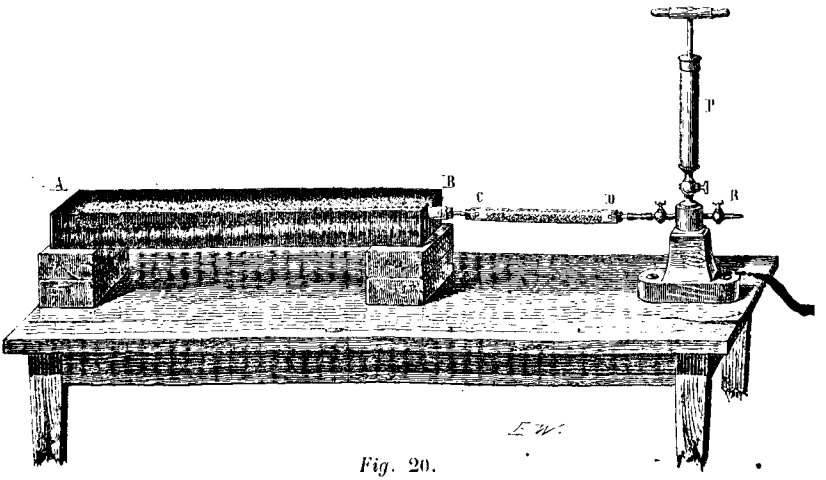


Fig. 20.

couvre dans toute sa longueur de sable chaud. Ce sable ne doit pas être chauffé à une température trop élevée, car la substance organique éprou-

verait un commencement de décomposition ; il faut qu'une feuille de papier, mise dans la masse, en sorte sans être roussie.

Le tube à combustion communique avec un tube à chlorure de calcium CD par l'intermédiaire d'un bouchon, et ce tube à chlorure de calcium est lui-même en relation avec une petite pompe à main P. On aspire lentement l'air, afin que l'oxyde de cuivre ne se trouve pas projeté dans l'intérieur du tube à chlorure de calcium. Lorsque le vide a été opéré une première fois, on ouvre le robinet R, qui laisse rentrer dans le tube à combustion de l'air qui se dessèche en passant sur le chlorure de calcium. Cette opération, étant répétée un certain nombre de fois, chasse toute l'humidité qui avait été absorbée par l'oxyde de cuivre.

Lorsque le mélange est ainsi desséché, on achève de monter l'appareil. On enlève le tube à combustion que l'on porte sur la grille; on entre le bouchon dans l'extrémité A du tube à chlorure de calcium ; on adapte ce

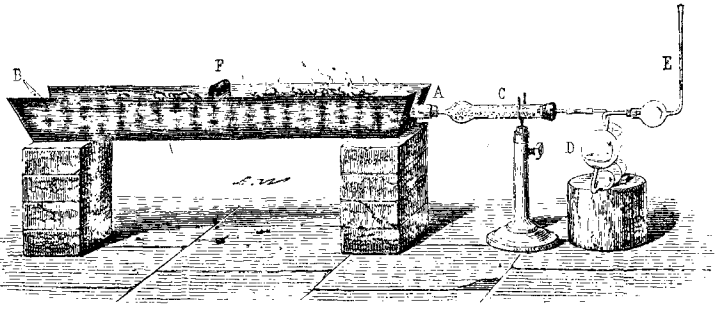


Fig. 21.

bouchon au tube à combustion; on joint l'extrémité du tube à chlorure de calcium avec l'extrémité du condensateur de Liebig D, au moyen d'un tube de caoutchouc qu'on serre fortement avec du cordonnet de soie ; on dispose, en un mot, l'appareil comme il est représenté *figure* 21.

Avant de mettre du charbon autour du tube à combustion, il est important de s'assurer que l'appareil ne présente pas de fuite. Dans ce but, on incline légèrement le condensateur, et l'on approche un charbon de la boule de verre D, de manière à faire passer quelques bulles d'air dans les boules suivantes. En enlevant ensuite le charbon, le liquide remonte dans la boule et conserve un niveau constant si l'appareil ne perd pas; dans le cas contraire, le liquide se tient dans les deux branches de l'appareil au même niveau : dans ce dernier cas, il faudrait nécessairement remonter tout l'appareil. On place l'écran de tôle en F de manière à protéger la matière organique qui se trouve dans cette partie du tube. Toutes ces précautions étant prises, on commence à chauffer avec précaution la partie FA du tube, d'abord avec de petits charbons incandescents, et ensuite avec de plus gros.

L'air dilaté se dégage par l'extrémité du condensateur; on recule l'écran F de 8 à 10 centimètres; on ajoute de nouveau du charbon, et l'on arrive ainsi à la partie qui contient la substance organique.

A ce moment, le dégagement du gaz, qui d'abord était lent, devient plus rapide; il se dégage en premier lieu un mélange d'acide carbonique et d'air, qui bientôt est remplacé par de l'acide carbonique pur.

L'opérateur doit alors se laisser guider par l'appareil à boules qui fonctionne comme un véritable indicateur. Si le dégagement était trop rapide, il serait à craindre que l'acide carbonique ne fût pas absorbé entièrement; il faudrait s'empresser d'ôter quelques charbons. Si le dégagement était lent, la combustion serait trop longue, et le tube de verre, soumis pendant longtemps à l'action de la chaleur, finirait par s'affaisser sur lui-même et entrer en fusion.

Pendant la durée de l'analyse, qui dépasse rarement une heure ou une heure et demie, l'opérateur doit être continuellement occupé à surveiller la marche de son expérience; un défaut de surveillance pourrait rendre l'analyse inexacte. Lorsque, par exemple, le tube est chauffé trop rapidement, les gaz carburés traversent l'oxyde de cuivre sans se décomposer complétement, et l'on constate la production de vapeurs blanches qui apparaissent dans les condensateurs; il est inutile alors de continuer l'opération, car les résultats donnés par une pareille analyse seraient inexacts. L'opérateur doit apporter la plus grande attention à maintenir la partie du tube FA au rouge vif, afin que les gaz qui sortent traversent une colonne d'oxyde de cuivre chauffée au rouge. La partie du tube qui sort du fourneau de 2 à 3 centimètres doit être assez chaude pour qu'on ait de la peine à la tenir avec les doigts, et pas assez cependant pour que le bouchon commence à brûler. On met toujours près de l'extrémité quelques charbons rouges, lorsque la combustion de la matière organique commence, afin que les matières goudronneuses ne se condensent pas dans cette partie de l'appareil, ce qui rendrait l'opération difficile à conduire.

Pendant la combustion, il faut incliner légèrement le condensateur de Liebig, de manière que la boule la plus petite soit plus élevée que l'autre; cette inclinaison se produit en plaçant un petit bouchon sous le condensateur qui, dans cette position, fonctionne avec plus de régularité.

Quand le tube à combustion est entièrement entouré de charbon et qu'il ne se dégage plus de gaz, on considère l'opération comme terminée. Alors, on active la combustion du charbon en agitant l'air avec un écran de carton. Si le dégagement de gaz ne se manifeste plus, on met le condensateur à plat en élevant le bouchon qui le tenait incliné; on enlève les charbons qui se trouvent en B, et l'on place un écran dans cette partie du tube: le refroidissement qui résulte de ces opérations détermine une absorption qui fait monter la dissolution de potasse dans la grande boule qui, comme nous l'avons dit, peut contenir tout le liquide. On casse l'extrémité effilée du tube à combustion au moyen

d'une pince (*fig.* 22) : le niveau de la potasse retombe aussitôt ; on replace le condensateur dans la position qu'il avait pendant la combustion, et l'on détermine une aspiration par l'extrémité E.

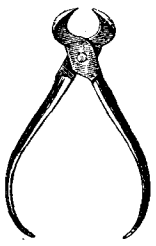


Fig. 22.

Cette aspiration se fait, soit directement en mettant l'extrémité E dans la bouche, soit en faisant communiquer cette extrémité avec un flacon à écoulement.

Cette dernière opération a pour but de remplacer par de l'air atmosphérique le mélange d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui se trouve dans le tube lorsque l'analyse est terminée. Ces deux corps se condensent, l'un dans le tube à chlorure de calcium, l'autre dans l'appareil à potasse. On fait passer l'air dans le tube jusqu'à ce que le gaz ne paraisse plus absorbé par la potasse, ce qui prouve qu'il ne reste plus d'acide carbonique dans le tube : l'expérience a démontré qu'il faut en faire passer environ un litre. Lorsqu'on détermine l'aspiration avec la bouche, on reconnaît que, si la combustion a été opérée d'une manière complète, l'air que l'on introduit dans les poumons n'a aucune saveur ; lorsque cet air laisse au contraire une impression d'huile empyreumatique, c'est que la substance n'a pas éprouvé une combustion parfaite ; les résultats de l'analyse sont inexacts.

Pour tenir compte de la perte de poids qu'éprouve le condensateur à potasse, en raison de l'air qui le traverse et qui en sort saturé d'humidité, il est souvent utile de faire passer cet air dans un tube pesé contenant des fragments de potasse ou de chlorure de calcium.

La combustion étant ainsi terminée, il ne reste plus qu'à détacher le tube à chlorure de calcium, ainsi que le condensateur de Liebig, à les porter dans la balance et à les peser quand ils sont froids : les augmentations de poids qu'ils ont subies font connaître les quantités d'acide carbonique et d'eau qui résultent de la combustion de la substance organique : ces nombres servent à calculer les quantités de carbone et d'hydrogène; l'oxygène s'obtient par soustraction.

L'appareil de M. Liebig, tel que nous venons de le décrire, est applicable, dans la plupart des cas, à l'analyse des corps organiques, et donne des résultats fort exacts.

On comprend, toutefois, que plusieurs causes tendent à faire doser le carbone trop bas. Il peut d'abord rester dans le tube des traces de carbone non brûlé ; de plus, l'air sec qui traverse le tube à potasse entraîne toujours une certaine quantité d'humidité, et diminue ainsi l'augmentation de poids du tube à potasse. Cette cause d'erreur devient surtout appréciable, lorsque le dégagement du gaz est trop rapide ou que la substance organique est azotée ; on y remédie complétement en plaçant en avant du condensateur à potasse un petit tube E plein d'hydrate de potasse solide qu'on pèse avec le condensateur à boules.

De plus, l'air qui traverse l'appareil au moment de l'aspiration con-

tient des traces d'acide carbonique dont le poids s'ajoute à l'acide carbonique provenant de la combustion de la substance; on peut obvier à ces inconvénients en introduisant, à l'aide d'un petit bouchon, l'effilure du tube à combustion dans un tube rempli de potasse caustique.

M. Liebig a reconnu que certaines substances organiques ne peuvent être brûlées complétement avec l'oxyde de cuivre ; il remplace alors cet oxyde par le chromate de plomb. Ce sel est employé comme l'oxyde de cuivre; avant de s'en servir, on le chauffe légèrement dans un creuset de platine ou de porcelaine, jusqu'à ce qu'il passe du jaune au brun ; on le mélange avec la substance à analyser lorsque sa température est descendue au-dessous de 100°. Il est moins hygrométrique que l'oxyde de cuivre. Le chromate de plomb présente surtout de l'avantage dans l'analyse des substances organiques sulfurées : le soufre qui se dégagerait en partie à l'état d'acide sulfureux, si l'on avait employé de l'oxyde de cuivre, reste dans le tube à l'état de sulfure de plomb.

Le chromate de plomb est employé également avec succès pour déterminer la quantité de carbone contenue dans les fontes, les aciers et les fers du commerce.

Lorsqu'une substance organique est difficile à brûler, nous avons dit qu'il peut rester du charbon dans le tube à combustion, soit à l'état de liberté, soit sous forme de carbure de cuivre; de plus, la potasse liquide laisse échapper une petite quantité d'acide carbonique ; l'air qu'on fait circuler dans l'appareil à la fin de l'expérience enlève de l'eau à la dissolution alcaline et en diminue le poids ; et enfin, dans l'analyse des substances organiques très hydrogénées, le tube à chlorure de calcium ne suffit plus pour absorber l'eau, et une partie de l'humidité vient se déposer dans le condensateur à potasse et en augmente le poids.

Pour obvier à ces inconvénients, MM. Dumas et Stas achèvent la combustion des matières organiques dans un courant d'oxygène; ils remplacent le chlorure de calcium par l'acide sulfurique concentré, qui des-

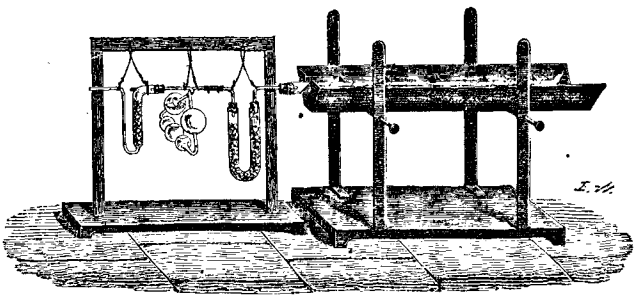


Fig. 23.

sèche mieux les gaz, et ils mettent le condensateur de Liebig en communication avec un petit tube contenant de la potasse en morceaux,

pour absorber les dernières traces d'eau et d'acide carbonique qui pourraient s'échapper de l'appareil à boules.

Nous allons indiquer avec quelques détails les modifications que MM. Dumas et Stas ont apportées au procédé de M. Liebig (*fig.* 23).

On introduit successivement dans un tube de verre très dur, de $0^m,80$ à 1 mètre de long, fermé par un bout, chauffé et refroidi dans un courant d'air sec :

1° Un mélange chaud de 2 à 3 grammes de chlorate de potasse fondu, et de 12 à 15 grammes d'oxyde de cuivre fortement calciné ;

2° 8 à 10 grammes d'oxyde de cuivre pur et chaud ;

3° Le mélange d'oxyde de cuivre et de la matière à analyser : comme le tube à combustion est plus long que dans le procédé de M. Liebig, et surtout comme l'appareil se trouve rempli d'oxygène à la fin de l'opération, on peut opérer sur 1 gramme, $1^{gr},5$, et même quelquefois sur 2 grammes de matière organique ;

4° De l'oxyde de cuivre pur et chaud, ou bien mélangé à de la planure de cuivre oxydée par le grillage dans un moufle.

Le tube qui sert à condenser l'eau n'a pas la même forme que celu de M. Liebig : il est courbé en U et rempli de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 24) ; on introduit dans l'une des branches un petit tube fermé à un bout et destiné à recevoir la plus grande partie de l'eau produite pendant l'analyse, ce qui permet de juger si la combustion a été complète. Cette eau ne doit avoir ni odeur, ni saveur; elle doit être sans action sur les réactifs colorés; il est facile de s'assurer, du reste, après l'expérience, si le liquide obtenu présente les propriétés de l'eau pure. Cette disposition permet de vider ce petit tube après chaque analyse et d'employer pendant longtemps le même tube condensateur.

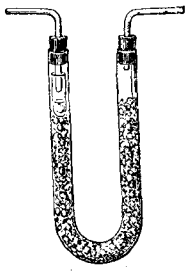


Fig. 24.

L'appareil étant disposé comme l'indique la figure 23, on procède à la combustion de la matière organique comme dans le procédé de M. Liebig. Lorsque la combustion est terminée, on chauffe avec précaution le mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre placé au bout du tube ; l'oxygène qui se produit est pendant longtemps absorbé par le cuivre réduit ; mais lorsque les dernières traces de charbon ont été brûlées et que le métal est réoxydé complétement, l'oxygène se dégage et chasse du tube à combustion la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui s'y trouvent.

Quand l'expérience est terminée, on fait passer dans les appareils condensateurs de l'air sec pour enlever l'oxygène dont ils sont remplis ; il ne reste plus qu'à peser les tubes qui ont absorbé les produits de la combustion.

Au lieu d'introduire dans le tube à combustion du chlorate de potasse dont il est souvent difficile de modérer la décomposition, M. Payen conseille de faire communiquer l'extrémité A du tube à combustion avec une

petite cornue remplie de chlorate de potasse. L'appareil est alors disposé comme le représente la figure 25.

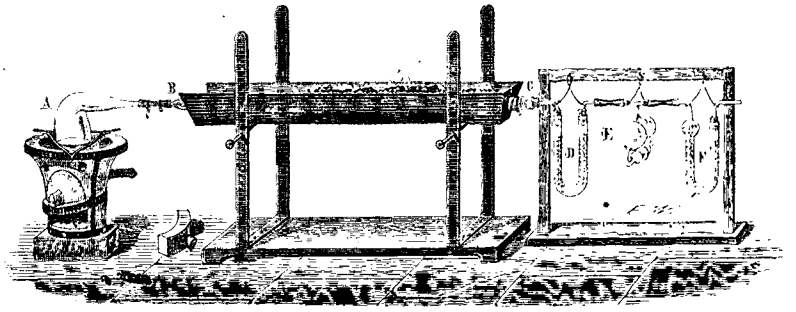


Fig. 25.

A, cornue contenant le chlorate de potasse. — B, C, tube à combustion. — D, tube pour condenser l'eau. — E, condensateur de Liebig. — F, tube servant à condenser l'eau que le courant de gaz pourrait faire sortir du condensateur de Liebig.

M. Deville a proposé une autre modification qui a été adoptée par plusieurs chimistes (*fig.* 26).

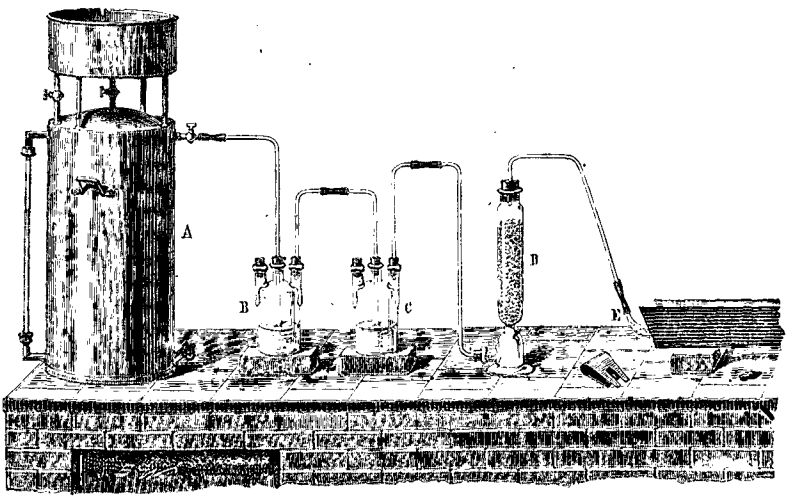


Fig. 26.

Le tube à combustion est terminé en pointe comme dans le procédé de M. Liebig. Lorsque la combustion est terminée, on ouvre cette pointe et on la met en communication, à l'aide d'un tube de caoutchouc E, avec un gazomètre A rempli d'oxygène ; ce gaz est desséché dans une série de

flacons B, C, D. A défaut du gazomètre de M. Mitscherlich, on peut employer un flacon de verre de 8 à 10 litres. L'oxygène, à sa sortie du gazomètre, et avant d'arriver dans le tube à combustion, se débarrasse de l'acide carbonique et de l'eau qu'il pourrait retenir, en passant à travers deux tubes dont l'un est rempli de potasse en morceaux et l'autre d'acide sulfurique concentré.

Le gazomètre présente surtout l'avantage de régulariser à volonté le courant d'oxygène. Lorsque l'expérience est terminée, on déplace facilement l'oxygène contenu dans l'appareil, en ouvrant le tube qui communique directement avec le gazomètre et en aspirant par l'extrémité opposée.

M. Cloez a modifié la pratique de l'analyse organique d'une manière ingénieuse. Ce chimiste remplace le tube de verre par un tube métallique AB (*fig.* 27) de $1^m,15$ de longueur et de $0^m,02$ de diamètre, garni d'oxyde de cuivre de E en F; en D se trouve une nacelle également de cuivre et munie d'un fil du même métal, afin de pouvoir être facilement retirée ; le fil entre dans le tube à ponce sulfurique G; cette nacelle est remplie d'oxyde de cuivre ou de cuivre. En C est une

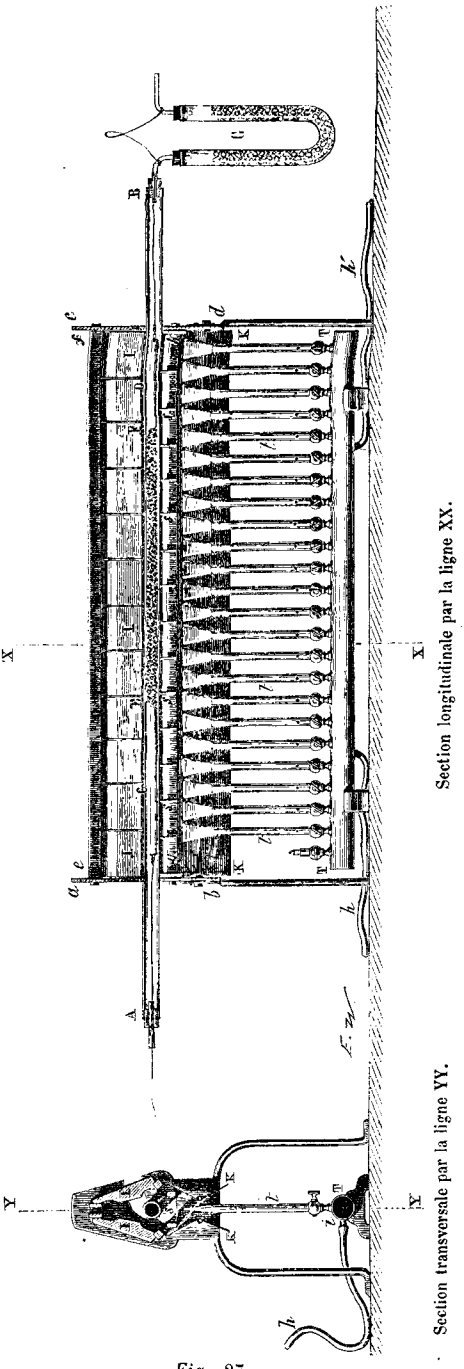


Fig. 27.

autre nacelle faite comme celle qui est en D, mais plus grande, remplie d'oxyde de cuivre et destinée à recevoir la substance à analyser; la partie A du tube est fermée par un bouchon de liége. Le tube repose sur un fourneau à gaz, généralement adopté aujourd'hui dans tous les laboratoires. Il se compose de deux joues de forte tôle *ab*, *cd*, reliées entre elles par des traverses de fer *ef* et *gh*; cette dernière porte, comme les grilles ordinaires, de petits supports échancrés sur lesquels est placé le tube à combustion AB. Il est chauffé par une série de vingt-quatre becs de gaz ordinaires surmontés de tubes de cuivre *t*, *t*, *t*, évasés à leur sommet, et percés de petits trous à leur partie inférieure; ces becs sont en communication avec un gros tube horizontal de cuivre TT qui porte deux ajutages *i* auxquels sont adaptés des tubes de caoutchouc *h*, *h'*, destinés à amener le gaz. Afin que la chaleur soit concentrée autour du tube à combustion, celui-ci est recouvert de petites briques réfractaires I, I, I; elles sont mobiles et reposent sur deux traverses spéciales. Des écrans de tôle K, K, permettent de régler le courant d'air à volonté. Le tube doit dépasser le fourneau d'une longueur de 15 à 20 centimètres pour éviter la carbonisation du bouchon; il est assez chaud pour que l'eau ne puisse se condenser. Pour exécuter une analyse avec cet appareil, il faut commencer par chauffer fortement la partie du tube comprise entre E et D; la nacelle placée en C est chauffée avec plus de modération. Pendant ce temps on pèse la matière organique à analyser, qu'on introduit promptement dans la nacelle à l'aide d'une main de cuivre en la mélangeant légèrement à l'oxyde chaud au moyen d'une tige métallique; cette opération faite, il ne reste plus qu'à procéder comme par la méthode ordinaire. Un nombre illimité d'analyses peut être exécuté sans qu'il soit nécessaire de démonter l'appareil, en ayant soin toutefois de faire passer après chaque expérience un courant d'air ou d'oxygène sec sur l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. Cette méthode, aussi simple que rapide, tout en économisant un temps précieux, éloigne les causes d'erreurs qui peuvent provenir des opérations successives qu'exigent les autres procédés.

Deuxième méthode de Gay-Lussac.

Pour compléter ce qui nous reste à dire de l'analyse des matières organiques non azotées, nous ferons connaître l'appareil d'une construction particulière dont Gay-Lussac s'est servi pour vérifier l'équivalent du carbone déterminé par MM. Dumas et Stas, et qu'on peut aussi employer pour l'analyse des matières organiques (*fig.* 28).

Le tube à combustion EF est rempli d'oxyde de cuivre; le tube G à chlorure de calcium est destiné à condenser l'eau; les tubes H et K contiennent une dissolution de potasse et condensent l'acide carbonique. Pour faciliter l'absorption de l'acide carbonique, Gay-Lussac

remplit ces tubes condensateurs de fragments de verre destinés à diviser les bulles de gaz.

Le gazomètre B débite de l'oxygène qui se dessèche dans le flacon C et dans le tube D en traversant de l'acide sulfurique concentré. Le ballon A, qui contient du chlorate de potasse, produit de l'oxygène qui vient se rendre dans le gazomètre; le tube *s* sert à vider le gazomètre lorsqu'il est entièrement rempli d'eau. L'eau peut arriver dans le gazomètre au moyen d'un siphon ou d'un robinet *r*.

Le tube à combustion EF est ordinairement recouvert d'un lut argileux ou d'une feuille de clinquant, et peut, par conséquent, supporter une température élevée.

Lorsque l'appareil est disposé comme le représente la figure, on débouche le tube à combustion en E, et l'on y introduit la matière organique qui a été placée dans une nacelle de platine. On remet le bouchon E, et l'on commence à faire dégager de l'oxygène dans l'appareil ; quand le gaz qui sort à l'extrémité du tube K rallume une allumette présentant encore quelques points en ignition, on chauffe le tube à combustion en laissant toujours dégager lentement l'oxygène.

On voit que, dans ce mode d'analyse, la combustion doit être complète, car elle est produite à la fois par l'oxyde de cuivre et l'oxygène pur : l'acide carbonique et l'eau se

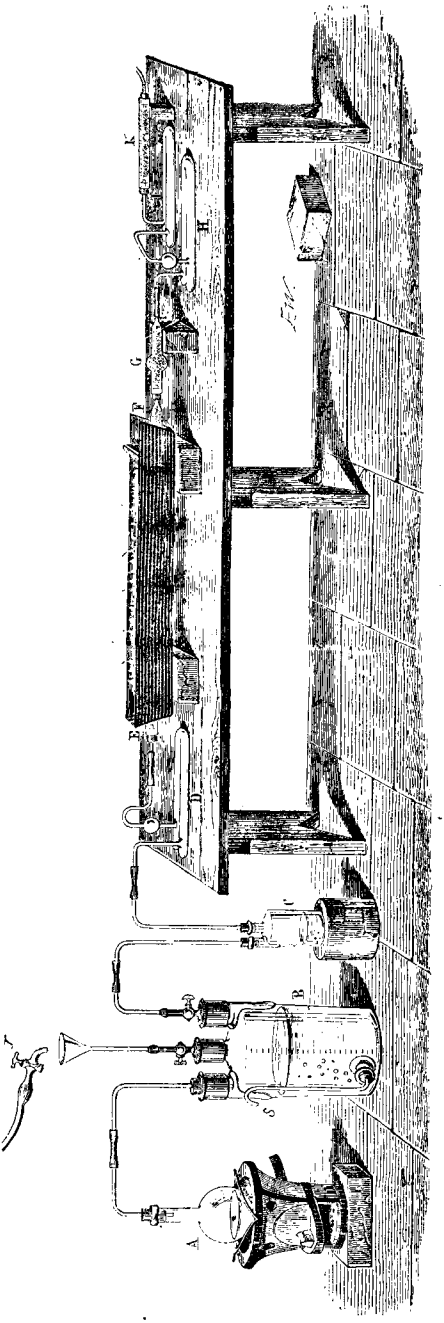


Fig. 28.

déterminent comme dans les procédés précédents, en prenant, avant et après l'expérience, le poids des tubes qui sont destinés à absorber ces deux corps.

ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES.

La présence de l'azote dans une matière organique peut être constatée par différents moyens.

Lorsque la proportion de cet élément est considérable, il suffit de calciner la substance dans un petit tube de verre fermé par un bout (*fig.* 29) ; il se dégage des gaz et des vapeurs dans lesquels il est facile de reconnaître l'ammoniaque à son odeur et à son action sur le papier rouge de tournesol. Mais quand la substance soumise à l'essai est peu azotée, la présence de l'ammoniaque qu'elle forme en se décomposant est masquée par des acides qui prennent naissance en même temps qu'elle ; pour constater la formation de l'ammoniaque, il faut alors chauffer la substance organique avec de la potasse ou avec un mélange de chaux et de potasse : l'ammoniaque se dégage à l'état de liberté, et tout l'azote contenu dans la substance organique concourt à la formation de cette base.

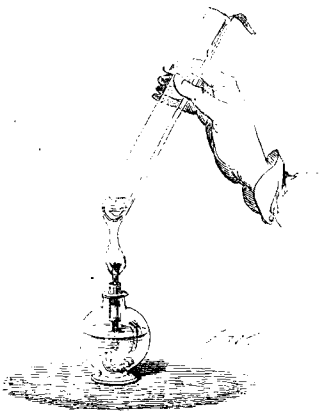


Fig. 29.

On peut reconnaître les plus petites quantités d'azote dans une matière organique en la chauffant avec du potassium, après l'avoir préalablement desséchée avec le plus grand soin : il se produit du cyanure de potassium dont la présence est facile à constater par les propriétés bien connues de ce composé. (M. Lassaigne.)

Quand on chauffe avec de l'oxyde de cuivre une substance organique azotée, il se produit de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, tandis que l'azote se dégage en partie à l'état libre et en partie à l'état de bioxyde d'azote ou de vapeurs nitreuses. Si l'on analysait une substance azotée, dans le but de déterminer la quantité de carbone et d'hydrogène qu'elle contient, en lui appliquant le procédé que nous avons donné précédemment pour les corps non azotés, on trouverait pour le carbone un nombre trop fort, parce que l'appareil à potasse n'absorberait pas seulement l'acide carbonique, mais dissoudrait une certaine quantité de vapeur nitreuse qui augmenterait son poids. Pour éviter cette cause d'erreur, on se sert de tubes à combustion qui sont de 15 à 20 centimètres plus longs que les tubes ordinaires ; on y introduit la substance et l'oxyde de cuivre comme dans la méthode ordinaire ; seulement on achève de remplir le

tube avec de la tournure de cuivre que l'on a légèrement oxydée à la surface et réduite ensuite dans un courant d'hydrogène sec : la colonne de cuivre est environ de 20 centimètres. Dans cet état, la surface du cuivre métallique est extrêmement poreuse ; elle décompose les vapeurs nitreuses sous l'influence de la chaleur, absorbe l'oxygène et régénère l'azote. On doit avoir soin de maintenir cette colonne de cuivre à une température rouge pendant toute la durée de la combustion.

Dosage de l'azote.

On peut employer deux méthodes très différentes pour doser l'azote : l'une consiste à doser cet élément à l'état gazeux ; dans l'autre on chauffe les substances organiques avec un excès d'alcali, de manière à dégager l'azote à l'état d'ammoniaque que l'on précipite ensuite par le chlorure de platine. Nous décrirons successivement ces méthodes.

On a proposé deux procédés pour doser l'azote en volume. L'un est dû à Gay-Lussac et à M. Liebig ; il a pour but de faire connaître le rapport qui existe entre l'azote et l'acide carbonique dégagés ; il nécessite par conséquent la détermination préalable de la quantité de carbone contenue dans la substance. L'autre permet d'apprécier directement la quantité d'azote contenue dans la matière organique : il est dû à M. Dumas.

Méthode de Gay-Lussac et de M. Liebig.

Le tube à combustion est long de 70 centimètres ; il est fermé par un bout sans être étiré en pointe (*fig.* 30). On met à l'extrémité de ce tube une couche d'oxyde de cuivre longue environ de 6 centimètres : on mêle 5 ou

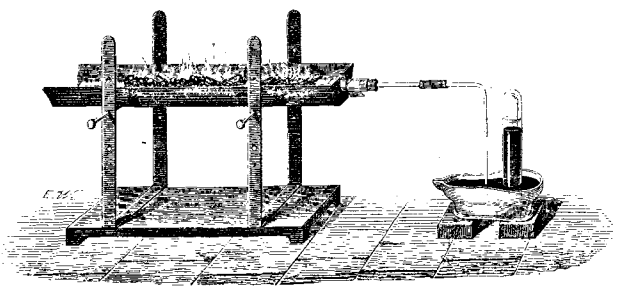


Fig. 30.

6 décigrammes de substance avec l'oxyde de cuivre et l'on introduit ce mélange dans le tube. Il est à remarquer que, dans cette analyse, il n'est pas nécessaire de connaître le poids de la substance : on *lave* le mortier avec de l'oxyde de cuivre que l'on verse ensuite dans le tube ; on achève de remplir avec de la tournure de cuivre qui doit occuper une longueur

de 15 à 20 centimètres environ. On adapte au tube à combustion un tube propre à recueillir les gaz, et qui plonge dans une cuve à mercure. Le tube à combustion est chauffé d'avant en arrière, en ayant soin de maintenir toujours à une température rouge la colonne de cuivre métallique, puis on laisse perdre les premières parties de gaz qui se dégagent. Quand on pense que le quart environ de la substance organique a déjà été décomposé, et que le gaz provenant de la combustion a chassé l'air qui se trouvait dans le tube, on recueille dans une série de petits tubes gradués le mélange gazeux qui se dégage et qui est uniquement formé d'azote et d'acide carbonique. Ce mélange est facilement analysé au moyen de la potasse ; on reconnaît que l'azote et l'acide carbonique s'y trouvent dans des proportions qui ne varient pas sensiblement.

Ces observations suffisent pour calculer la quantité d'azote que contient la substance à analyser.

Le rapport en volume de l'acide carbonique et de l'azote exprime en effet directement le rapport existant entre les nombres d'équivalents de carbone et d'azote contenus dans la substance à analyser : puisqu'on sait que chaque équivalent de carbone en brûlant produit 2 volumes d'acide carbonique, et qu'un équivalent d'azote correspond lui-même à 2 volumes.

Si, par exemple, l'analyse indique dans le mélange gazeux 50 pour 100 d'acide carbonique, c'est que la substance contient le même nombre d'équivalents d'azote et de carbone.

La méthode que nous venons de décrire donne en général, pour l'azote, un nombre trop fort, parce qu'il reste presque toujours dans le tube à combustion des traces d'air atmosphérique qui augmentent le volume du gaz non absorbable par la potasse.

Ce procédé, avec les modifications qu'on y a introduites, peut maintenant donner des résultats d'une grande exactitude.

On prend un tube à combustion de 40 centimètres de longueur et de 3 centimètres de diamètre intérieur. On étrangle ce tube à l'une de ses extrémités ; on y introduit ensuite un mélange formé de 5 centigrammes du corps à analyser et de 5 grammes d'oxyde de cuivre calciné. On place au-dessus de ce mélange une petite quantité de tournure de cuivre réduite par l'hydrogène ; puis on étrangle l'autre bout du tube, à 20 centimètres environ de la place occupée par la tournure de cuivre.

Le tube étant ainsi disposé, l'une de ses extrémités est mise en communication avec un appareil pouvant fournir un courant de gaz hydrogène sec, l'autre est adaptée à une pompe qui permet de faire le vide. Après avoir laissé passer quelque temps le gaz hydrogène, on ferme le robinet de la pompe, on enlève le bouchon du flacon où se produit l'hydrogène pour donner une issue à ce gaz, et l'on détache le tube de l'appareil à hydrogène en faisant arriver sur l'étranglement le dard d'un chalumeau.

On fait le vide en soulevant à plusieurs reprises le piston de la pompe ; enfin, on ferme à la lampe l'autre extrémité du tube.

Pour empêcher que le verre ramolli ne cède à la pression des gaz qui doivent se développer dans l'intérieur du tube, on le recouvre d'une couche de plâtre ; on entoure même ce plâtre d'un tube de tôle qui se compose de deux demi-cylindres maintenus par des fils de fer.

Après avoir incliné le tube pour ramener le mélange au milieu, on le place sur une grille à analyse, et on le chauffe avec précaution.

Lorsque la combustion, qui dure en général une heure, est achevée, on laisse refroidir le tube, on en casse la pointe, et l'on recueille le mélange d'acide carbonique et d'azote qu'il contient dans une éprouvette graduée remplie de mercure. Ce mélange est analysé, comme nous l'avons dit précédemment, au moyen de la potasse caustique.

(M. Bunsen.)

Méthode de M. Dumas.

Le procédé que l'on suit généralement pour doser l'azote des substances organiques est dû à M. Dumas : il consiste à brûler la matière organique dans un tube d'où l'on a préalablement expulsé l'air, et à recevoir les produits de la combustion dans une éprouvette graduée où l'on sépare l'acide carbonique de l'azote à l'aide d'une lessive alcaline. Lorsque la combustion est terminée, on produit à l'extrémité du tube à combustion un courant d'acide carbonique qui entraîne dans l'éprouvette tout l'azote resté dans le tube. Le volume de l'azote ainsi obtenu permet de déterminer facilement son poids.

La combustion est effectuée dans un tube de 90 centimètres fermé à l'une de ses extrémités (*fig.* 31). Il faut commencer par introduire du bicarbonate de soude au fond de ce tube sur une longueur de 20 centimètres, après avoir eu soin de constater que ce sel ne dégage, par la chaleur, que de l'acide carbonique pur entièrement absorbable par une lessive de potasse. On ajoute une couche de cuivre de 5 centimètres, puis la substance organique intimement mélangée avec de l'oxyde de cuivre. Le tube étant ainsi rempli à moitié, on met immédiatement au-dessus du mélange de la matière une couche d'oxyde de 20 centimètres, et enfin une colonne de cuivre réduit par l'hydrogène.

Dans ce procédé d'analyse, il est indispensable d'enlever tout l'air contenu dans l'appareil : le bicarbonate de soude, qui est placé à l'extrémité du tube, se décomposant sous l'influence d'une température peu élevée, dégage facilement de l'acide carbonique qui chasse en grande partie l'air du tube ; la pompe aspirante enlève les dernières traces d'air qui auraient pu rester.

Quand l'appareil est disposé, on commence par faire le vide au moyen de la pompe; le mercure monte dans le tube abducteur, et le niveau doit y rester stationnaire si l'appareil ne perd pas. On chauffe alors une partie du bicarbonate de soude ; on dégage ainsi de l'acide carbonique, qui remplit le tube à combustion : on fait de nouveau le vide, et l'on

recommence cette manœuvre plusieurs fois jusqu'à ce qu'en recevant dans de petits tubes le gaz qui se dégage, et en l'essayant à part, on ait constaté qu'il est entièrement absorbable par la potasse. C'est alors qu'il faut approcher l'éprouvette et commencer la combustion.

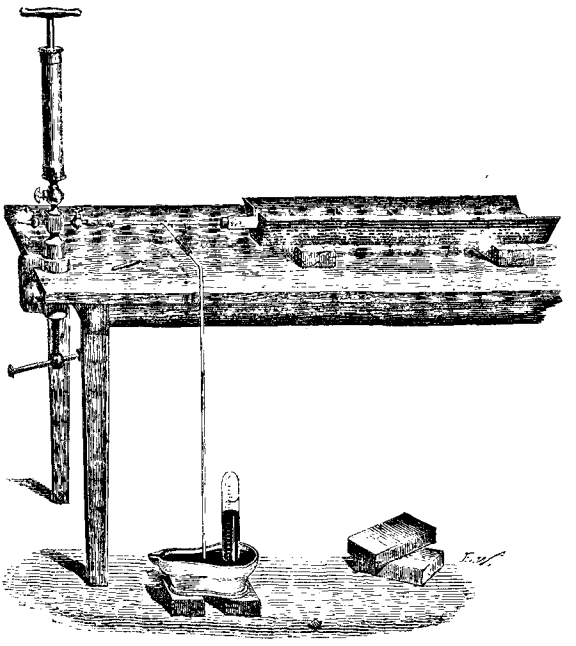


Fig. 31.

On chauffe d'abord la colonne de cuivre, et l'on arrive lentement à la colonne d'oxyde de cuivre, puis au mélange de matière organique et d'oxyde de cuivre.

Quelques charbons, placés à l'extrémité du tube au commencement de l'expérience, empêchent les produits volatils de se condenser dans la partie froide qui contient le bicarbonate de soude.

Lorsqu'il n'arrive plus de gaz dans l'éprouvette, on chauffe le bicarbonate de soude qui a été mis en réserve ; il se produit de l'acide carbonique qui chasse l'azote contenu dans l'appareil et le fait arriver dans l'éprouvette graduée. On retire la cloche, on la porte sur la cuve à eau ; le mercure qui s'y trouve est remplacé par de l'eau : on mesure l'azote en le considérant comme saturé d'humidité, et l'on fait les corrections relatives à la pression, à la température et à la tension de la vapeur d'eau.

Après avoir mesuré l'azote, on doit toujours s'assurer qu'il n'est pas mélangé de bi-oxyde d'azote, car la présence de ce corps occasionnerait une erreur. On sait, en effet, que le bi-oxyde d'azote ne contient que la moitié de son volume d'azote. Pour constater la présence du bi-oxyde

d'azote, on peut sentir le gaz, ou mieux le mettre en contact avec de l'oxygène, qui produit, comme on le sait, des vapeurs rutilantes en se combinant avec ce gaz.

On peut, du reste, apprécier la proportion du bi-oxyde d'azote en laissant le gaz en contact pendant un certain temps avec une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Dans la disposition de l'appareil que nous venons de décrire, nous avons dit qu'on faisait usage d'une petite pompe destinée à enlever les dernières traces d'air qui pourraient rester dans les tubes. Lorsqu'on introduit à l'extrémité du tube à combustion une quantité de bicarbonate de soude assez considérable, on peut supprimer la pompe, parce que l'acide carbonique dégagé déplace tout l'air atmosphérique : l'appareil est alors beaucoup plus simple, puisqu'il se compose d'un tube à combustion et d'un petit tube à recueillir les gaz, qui plonge dans une cuve à mercure.

Dans ces derniers temps, on annonça avoir transformé 50 centimètres cubes d'acide carbonique en oxyde de carbone, en le faisant passer sur une colonne de cuivre réduit de 15 centimètres environ. Un résultat aussi inattendu mettait en doute toutes les analyses de matières azotées faites jusqu'à ce jour, et demandait à être confirmé par des expériences précises.

Pour vérifier cette assertion, on a fait passer un courant d'acide carbonique, tantôt humide, tantôt sec, sur une certaine quantité d'oxyde de cuivre, puis sur une colonne de cuivre réduit par l'hydrogène, longue de 25 centimètres, et en faisant varier la température du rouge sombre au rouge vif. Les gaz recueillis sur la cuve à mercure, dans des éprouvettes contenant de la potasse, ont toujours été complétement absorbés ; dans aucun cas il ne s'est formé d'oxyde de carbone. Il a été démontré que, si au lieu de faire passer l'acide carbonique sur du cuivre pur, on le fait passer sur du cuivre mélangé à de petites quantités de fer ou de laiton, ce gaz est alors transformé presque entièrerement en oxyde de carbone. Ainsi, le cuivre réduit peut être employé sans aucun inconvénient pour doser l'azote, mais il devra être rejeté toutes les fois qu'il contiendra des quantités appréciables de fer ou de laiton. (M. Perrot.)

Procédé de MM. Will et Warrentrapp.

On doit à MM. Will et Warrentrapp un nouveau procédé de dosage de l'azote, qui diffère de ceux qui ont été décrits jusqu'à présent, en ce que l'azote, au lieu d'être apprécié par son volume, est dosé directement en poids.

Ces chimistes déterminent l'azote d'une matière organique en la décomposant par la chaleur en présence d'un alcali en excès; ils se

sont assurés que, dans ce cas, tout l'azote de la matière organique se transforme en ammoniaque. Ils recueillent ces vapeurs ammoniacales dans de l'acide chlorhydrique concentré ; le chlorhydrate d'ammoniaque est ensuite précipité par le bichlorure de platine à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque, et la quantité de ce sel double indique la proportion d'azote contenue dans la substance organique.

Quand un corps est très riche en azote, comme l'acide urique, il se forme d'abord du cyanure de potassium et du cyanate de potasse ; mais la formation de ces composés cyanurés n'influe pas sur l'exactitude de l'analyse ; car, en les chauffant avec une quantité suffisante d'hydrate de potasse ou de soude, on en dégage tout l'azote à l'état d'ammoniaque.

Les auteurs de ce procédé ont reconnu, du reste, qu'il n'est pas applicable aux matières qui contiennent l'azote sous forme d'une combinaison oxygénée.

MM. Will et Warrentrapp ont vu que la matière alcaline qui décompose le mieux les substances azotées est celle que l'on obtient en calcinant dans un creuset une partie d'hydrate de soude avec 2 parties de chaux vive.

On opère ordinairement sur 3 décigrammes de matière organique, que l'on mélange dans un mortier de porcelaine, légèrement chauffé d'avance, avec un grand excès de chaux sodée.

On introduit ce mélange dans un tube effilé qui ressemble en tous points à celui qu'emploie M. Liebig, mais qui doit être plus large (*fig.* 32). On met à l'extrémité du tube un tampon d'amiante rougi qui s'oppose à a projection de la poudre alcaline dans l'appareil condensateur.

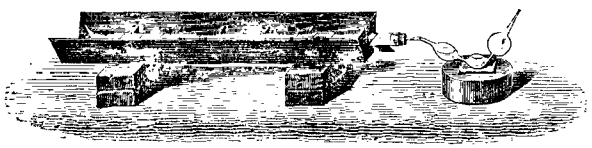


Fig. 32.

Le tube à boules contient de l'acide chlorhydrique d'une densité égale à 1,13.

La combustion est conduite comme dans une analyse ordinaire ; lorsque le tube a été porté au rouge et que le dégagement du gaz a cessé, on brise la pointe effilée du tube, et l'on aspire assez d'air pour chasser toute l'ammoniaque contenue dans l'appareil. Pour effectuer cette aspiration, afin d'éviter que les vapeurs d'acide chlorhydrique ne s'introduisent dans les poumons, on emploie ordinairement un tube aspirateur qui contient dans son intérieur quelques fragments de potasse.

Il est indispensable de prolonger l'opération jusqu'à ce que la masse

qui se trouve dans le tube soit entièrement blanche, afin de détruire les composés cyanurés.

Le liquide contenu dans la boule est décanté dans une capsule ; on lave l'appareil condensateur avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout facilement les goudrons. Le liquide que l'on obtient ainsi est mélangé avec un grand excès de bichlorure de platine ; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu doit être lavé avec un mélange d'alcool et d'éther qui dissout le chlorure de platine employé en excès, et ne dissout pas le chlorure double.

On dessèche le précipité ammoniaco-platinique à la température de 100°, et on le pèse : 2787 parties de ce sel double correspondent à 175 d'azote.

Ce procédé de dosage de l'azote présente l'avantage de faire entrer ce gaz, qui possède un équivalent léger, dans un composé dont le poids, représenté en équivalents, est au contraire très considérable. Cependant, dans le plus grand nombre des cas, on dose l'azote en le recueillant à l'état de liberté.

Méthode de M. Péligot.

La méthode de MM. Will et Warrentrapp est d'une exécution longue, à cause de l'évaporation au bain-marie qu'il faut faire subir au sel de platine ; de plus, le lavage de ce chlorure double est quelquefois rendu imparfait par la présence des carbures d'hydrogène liquides qui se forment pendant la combustion de la substance azotée, et qui ne se séparent que difficilement par l'alcool ou l'éther. On sait, en outre, combien il est difficile de peser exactement un composé pulvérulent comme le chloroplatinate d'ammoniaque, qui absorbe rapidement l'humidité de l'air.

Les modifications que M. Péligot a apportées à la méthode de MM. Will et Warrentrapp consistent :

1° A introduire au fond du tube dans lequel la matière azotée est mélangée avec la chaux sodée, environ un gramme d'acide oxalique cristallisé qui, en présence du mélange alcalin, se décompose à la fin de l'opération en donnant un dégagement d'hydrogène pur qui chasse les gaz provenant de la fin de la combustion, et remplace, par conséquent, le courant d'air qu'on fait passer par aspiration dans la méthode de MM. Will et Warrentrapp.

2° A faire arriver l'ammoniaque qui provient de la combustion de la matière azotée dans l'appareil condensateur à boules contenant, au lieu d'acide chlorhydrique, un volume connu d'acide sulfurique titré ; au moyen d'une liqueur alcaline également titrée, on détermine la quantité d'ammoniaque absorbée par l'acide sulfurique. Cet *essai* donne la quantité d'azote fournie par la substance soumise à l'analyse.

L'acide sulfurique titré que M. Péligot emploie se compose de 61^{gr},250 d'acide pur (SO^3,HO) et d'une quantité d'eau suffisante pour

faire un litre de liqueur. On a soin de mesurer cette liqueur lorsqu'elle est à la température ordinaire : 100 centimètres cubes de ce liquide équivalent à $2^{gr},125$ d'ammoniaque, et par conséquent à $1^{gr},750$ d'azote.

On introduit dans l'appareil condensateur 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré mesurés à l'aide d'une pipette graduée ; la pointe de cette pipette est effilée, de sorte que le liquide peut être versé dans le tube à boules sans en mouiller les parois. Cet appareil étant mis en communication avec le tube à combustion, on conduit l'opération comme à l'ordinaire : quand le mélange de la substance azotée et de la chaux sodée est devenu blanc, on chauffe l'extrémité du tube ; l'acide oxalique se décompose en donnant du carbonate de soude qui reste dans le tube, et de l'hydrogène pur qui se dégage et qui remplit l'appareil. En essayant d'enflammer le gaz qui se dégage à la fin de l'opération, on constate que celle-ci est terminée.

On verse dans un verre à pied l'acide sulfurique, en partie saturé par l'ammoniaque, qui se trouve dans le tube condensateur ; on lave ce tube avec de l'eau qu'on ajoute à la liqueur acide.

On a préparé d'avance une liqueur alcaline en broyant de la chaux éteinte avec une dissolution étendue de sucre, qui dissout beaucoup plus de chaux que l'eau pure, et qui offre les propriétés alcalines de cette base.

Cette dissolution se conserve sans altération dans un flacon bouché à l'émeri. On en prépare quelques litres à la fois, et on l'étend, en tâtonnant, d'une quantité d'eau telle qu'étant introduite dans la burette graduée en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube, il faille en employer un peu moins d'une burette pour saturer 10 centimètres cubes de l'acide sulfurique titré, comme il a été dit ci-dessus.

On détermine d'une manière exacte le titre de cette liqueur alcaline en versant dans un verre à pied 10 centimètres cubes d'acide titré qu'on prend avec la même pipette graduée, et en notant le volume de sucrate de chaux qu'il faut employer pour amener au bleu le liquide acide qu'on a étendu de beaucoup d'eau et qu'on a coloré avec quelques gouttes de teinture de tournesol. Comme cet essai importe beaucoup pour l'exactitude de l'opération, on a soin de le répéter à chaque nouveau dosage d'azote, quand ces dosages sont faits à des intervalles un peu éloignés. Quelques minutes suffisent d'ailleurs pour l'exécuter.

L'acide sulfurique qui a servi à condenser l'ammoniaque est étendu de 60 à 100 centimètres cubes d'eau (afin d'éviter la précipitation du sulfate de chaux), et coloré en rouge par quelques gouttes de teinture de tournesol ; on y verse la dissolution titrée du sucrate de chaux contenue dans la burette graduée, jusqu'à ce que la teinte de la liqueur vire au bleu. On lit sur la burette le nombre de divisions qui représente le volume du liquide employé pour arriver à ce résultat.

Comme on a déterminé par un essai préalable la quantité de sucrate

de chaux qui sature exactement 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pris à l'état normal, en retranchant de cette quantité celle qu'on a trouvée pour l'acide qui a condensé l'ammoniaque, on obtient le volume de la dissolution acide qui a été saturée par ce dernier corps, et, par suite, le poids de l'azote qu'il représente.

Nous citerons comme exemple la détermination de l'azote de l'oxamide.

Supposons qu'on ait brûlé $0^{gr},417$ de cette substance.

10 centimètres cubes d'acide sulfurique *normal* saturent 33,5 divisions de sucrate de chaux.

10 centimètres cubes du même acide saturent, après la combustion, 8,2 divisions de la même liqueur alcaline.

$33,5 - 8,2 = 25,3$ divisions qui représentent le volume de la liqueur acide qui a été saturée par l'ammoniaque.

Au moyen de la proportion suivante :

$$33,5 : 10 :: 25,3 : x,$$
$$x = 7,55,$$

on trouve que des 10 centimètres cubes d'acide normal employés, 7,55 ont été saturés par l'ammoniaque : or, comme 10 centimètres cubes de cet acide normal équivalent à $0^{gr},175$ d'azote, les $7^{cc},55$ représentent $0^{gr},13212$ de ce même corps ; en divisant ce dernier nombre par le poids de la substance employée, $0^{gr},417$, on trouve que 100 d'oxamide ont fourni 31,6 d'azote. La quantité théorique d'azote contenue dans l'oxamide est 31,7 pour 100 (1).

Le procédé que nous venons de décrire n'est pas applicable aux composés qui renferment une partie ou la totalité de leur azote sous la forme d'acide azotique ou hypo-azotique, ou d'un autre composé oxygéné de l'azote, attendu que ces corps, chauffés en présence de la chaux sodée, ne laissent pas dégager la totalité de leur azote à l'état d'ammoniaque. Pour les autres substances azotées, ce mode d'analyse présente l'avantage d'être à la fois beaucoup plus rapide, moins coûteux et souvent plus exact que le procédé qui consiste à doser l'azote sous forme gazeuse, qui, à moins de très grands soins, fournit presque toujours un peu plus de gaz que n'en doit donner la substance soumise à l'analyse.

Cet excès de gaz, qui est tantôt du bi-oxyde d'azote, tantôt de l'hydrogène, quelquefois de l'azote provenant de l'air contenu ou rentré dans le tube, quand celui-ci n'a pas été exactement purgé d'air, ou que le vide ne s'y conserve pas bien, exerce peu d'influence sur le dosage de l'azote lorsque la substance contient 15 à 16 pour 100 d'azote au moins, car il

(1) Nous devons rappeler ici que dans l'année 1846, à l'occasion de l'analyse du chlorure d'azote, M. Bineau avait fait connaître le principe de la *méthode ammonimétrique*.

produit seulement une erreur de quelques millièmes, qu'on peut négliger ; mais cette influence devient, au contraire, considérable lorsqu'il s'agit de substances organiques qui, comme les engrais ou comme les végétaux alimentaires, contiennent seulement quelques centièmes d'azote qui servent à calculer la quantité de substance azotée que renferment ces engrais : cette cause d'erreur, portant sur une faible quantité de gaz, peut produire une très grande perturbation dans les résultats qu'on déduit de l'analyse.

On a proposé une méthode plus expéditive, qui consiste à faire absorber le gaz ammoniac qui provient de la combustion par une quantité de sulfate de zinc anhydre dont le poids est connu. L'augmentation de poids que subit le sulfate de zinc est précisément le poids de gaz ammoniac dégagé pendant la combustion.

On place le sulfate de zinc dans un tube en U dont on détermine le poids. Pour éviter que l'humidité et les carbures d'hydrogène huileux qui se dégagent pendant l'opération ne viennent augmenter le poids du sulfate de zinc, on place, entre le tube à combustion et le tube à sulfate de zinc, un tube en U qui contient, dans l'une de ses branches, des fragments de potasse caustique, et dans l'autre des rognures de caoutchouc.

Il est bon, pour qu'il ne reste pas d'ammoniaque dans ce tube, de l'entretenir à une température de 70° en le plaçant dans un bain-marie.

Lorsque la combustion est achevée, on pèse de nouveau le tube qui contient le sulfate de zinc ; l'augmentation de poids qu'il a subie est précisément le poids du gaz ammoniac dégagé pendant la combustion.

(M. ULLGREN.)

Dosage du chlore, du brôme et de l'iode.

Nous avons dit précédemment que les substances organiques peuvent contenir quelquefois du chlore ; les propriétés de ce corps ne sont pas apparentes, elles sont dissimulées comme dans les chlorates ; une substance organique chlorée ne précipite pas l'azotate d'argent. Pour doser le chlore, il faut nécessairement décomposer la matière organique en présence d'un corps qui puisse retenir le chlore.

C'est toujours la chaux qu'on emploie pour atteindre ce but.

La chaux contient souvent du chlorure de calcium qui provient surtout des cendres avec lesquelles elle se trouve mêlée dans sa préparation. Pour la purifier, on l'éteint dans l'eau et on lave l'hydrate ainsi obtenu jusqu'à ce que les eaux de lavage, neutralisées par l'acide azotique pur, cessent de se troubler avec l'azotate d'argent. Il ne reste plus qu'à calciner l'hydrate de chaux avant de l'employer à l'analyse des matières organiques chlorées.

Lorsque la matière chlorée est solide, on la mélange avec de la chaux, et on la calcine en présence de cette base ; lorsqu'elle est volatile, on l'introduit dans une petite ampoule et on la réduit en vapeurs que l'on

fait passer sur des fragments de chaux pure préalablement chauffés et placés dans un tube de verre. La matière organique se détruit, et le chlore forme du chlorure de calcium. On dissout alors la chaux dans l'acide azotique pur, on filtre la liqueur pour séparer le charbon, et l'on précipite par l'azotate d'argent. Le poids du chlorure d'argent fait connaître la proportion du chlore qui se trouve dans la substance à analyser.

Quand les corps organiques contiennent beaucoup de chlore, en les brûlant avec de l'oxyde de cuivre, ils produisent du chlorure de cuivre volatil qui se condense dans le tube à chlorure de calcium. On évite cet inconvénient en brûlant les substances organiques chlorées avec du chromate de plomb.

Ce que nous venons de dire sur le dosage du chlore s'applique également au dosage du brôme et de l'iode. Cependant il arrive quelquefois, lorsqu'on calcine une matière iodée avec la chaux, qu'une partie de l'iode se transforme en acide iodique. Dans ce cas, pour doser l'iode exactement, il faut faire passer un courant d'acide sulfureux dans la solution azotique additionnée d'azotate d'argent.

Dosage du soufre.

Le soufre entre dans la composition de quelques matières organiques parmi lesquelles nous citerons les essences d'ail et de moutarde, la sinapisine, la taurine, la cystine, et diverses bases organiques. On le rencontre aussi en petite quantité dans la plupart des matières animales, telles que l'albumine, la fibrine, etc.

Pour déterminer la proportion de soufre contenue dans une matière organique, on fait passer cet élément à l'état d'acide sulfurique qu'on combine ensuite avec la baryte. Le poids du sulfate de baryte permet de calculer celui du soufre.

Les comburants qu'on emploie ordinairement pour oxyder le soufre sont l'acide azotique concentré, ou un mélange de cet acide et de chlorate de potasse. Quelquefois on brûle la matière organique avec un mélange de carbonate de potasse et de nitre ou de chlorate de potasse. Le résidu dissous dans l'eau, et sursaturé par l'acide azotique, est précipité par un excès de chlorure de baryum.

On introduit dans la partie fermée d'un tube à combustion :

1° $0^m,08$ environ d'un mélange formé de 8 parties de chlorate de potasse et d'une partie de carbonate de potasse.

2° Un mélange intime des mêmes sels avec la matière à analyser.

3° $0^m,08$ du mélange employé en premier lieu.

Il est bon d'entremêler dans la masse des fragments de verre pour faciliter le passage des gaz provenant de la combustion.

On place ensuite le tube sur une grille à analyse, et on le chauffe en commençant par la partie ouverte.

Lorsque la combustion est achevée, on ferme le tube à la lampe ;

puis on introduit l'extrémité encore chaude dans un vase qui contient de l'eau distillée. Elle se brise immédiatement et le tube se vide dans l'eau.

Lorsque la masse est dissoute, on acidule la liqueur par de l'acide azotique pur; on filtre, et l'on précipite par le chlorure de baryum.

Ces analyses présentent d'assez grandes difficultés, quand la substance sulfurée est volatile, ou qu'elle donne naissance, en se décomposant, à des corps volatils qui contiennent du soufre.

Dans ce cas, on place d'abord du chlorate de potasse dans la partie fermée d'un tube à combustion. On met la substance dans une ampoule, et l'on introduit cette ampoule dans le tube en ayant soin d'en tourner l'ouverture du côté du chlorate de potasse. Ensuite on achève de remplir le tube avec du carbonate de potasse.

On commence par faire rougir la colonne de carbonate de potasse, puis on y fait arriver lentement les vapeurs de la substance à analyser. Le soufre transforme le carbonate de potasse en un mélange de sulfure, de sulfite et d'hyposulfite de potasse.

Lorsque la matière est totalement volatilisée, on chauffe le chlorate de potasse ; il se produit ainsi un courant d'oxygène qui transforme les sulfures, sulfites et hyposulfites en sulfate de potasse.

On fait ensuite dissoudre la masse dans l'eau; on acidule cette liqueur par l'acide chlorhydrique pur; puis on précipite par le chlorure de baryum.

On a proposé aussi, pour doser le soufre contenu dans les matières organiques, d'opérer la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre.

Dans cette opération, le soufre passe à l'état de sulfate de cuivre ; on dissout ce sel dans l'eau, et l'on précipite par le chlorure de baryum.

On mélange la substance organique avec l'oxyde de cuivre, et on l'introduit dans un tube à combustion ordinaire.

On effile l'extrémité de ce tube, et on la recourbe à angle obtus. On adapte ensuite à cette partie effilée un appareil à boules, semblable à celui qu'emploient MM. Will et Warrentrapp dans leur dosage d'azote.

Cet appareil contient une dissolution de potasse destinée à absorber l'acide sulfurique qui pourrait se dégager du tube pendant la combustion.

Lorsque l'opération est terminée, on verse doucement la potasse dans une dissolution chaude de chlorate de potasse dans l'acide chlorhydrique. On ajoute à cette liqueur le contenu du tube. On fait bouillir pendant quelques instants; puis on précipite par le chlorure de baryum.

(M. Heintz.)

Le procédé suivant a été indiqué :

Dans un tube à combustion long de 25 centimètres et fermé à l'une de ses extrémités (*fig.* 33), on introduit d'abord 2 à 3 grammes d'oxyde de mercure, puis la substance à analyser incorporée à un mélange à parties égales d'oxyde de mercure et de carbonate de soude. Ce tube est fermé

par un bouchon muni d'un tube recourbé qui plonge dans l'eau autant pour régler le courant de gaz que pour condenser les vapeurs de mercure. On chauffe graduellement en s'assurant si le gaz dégagé est bien

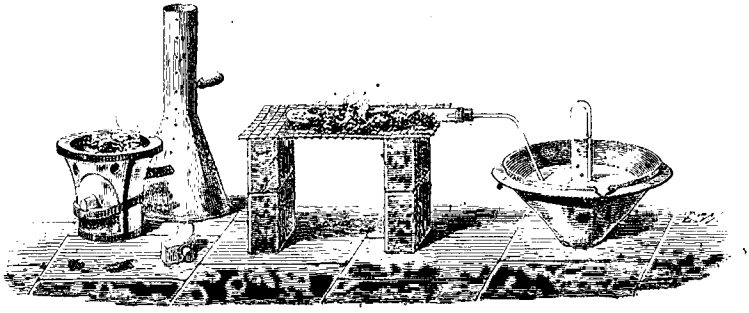


Fig. 33.

de l'oxygène. L'opération doit être terminée au bout de quinze minutes. Lorsque le tube est refroidi, on fait dissoudre son contenu dans de l'eau, on ajoute quelques gouttes de bichlorure de mercure afin de décomposer le sulfure de sodium qui a pu se former, et l'on acidule avec de l'acide chlorhydrique. S'il s'est précipité du sulfure de mercure, on l'oxyde au moyen d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, et l'on dose tout le soufre à l'état de sulfate de baryte. Comme le carbonate de soude contient habituellement du sulfate de soude difficile à éliminer, il faut avoir soin de déterminer à l'avance la quantité d'acide sulfurique contenue dans une trentaine de grammes du mélange préalablement calciné. (M. Bunsen.)

Le soufre peut également être transformé en acide sulfurique à l'aide du permanganate de potasse, en opérant de la manière suivante.:

On met un poids connu de la substance organique à analyser dans un petit ballon d'essai avec une dissolution concentrée de permanganate de potasse. On fait bouillir la liqueur jusqu'à ce que le mélange, dans lequel on verse de temps en temps de la dissolution de permanganate, conserve une teinte violette persistante. Le soufre est converti en acide sulfurique et le carbone en acide carbonique. Il faut alors ajouter de l'acide chlorhydrique et faire bouillir de nouveau, afin de dissoudre l'oxyde de manganèse que la liqueur tient en suspension. Lorsque la liqueur est étendue, l'oxyde se dissout avec facilité ; dans ce cas, il suffit de concentrer par l'évaporation et d'ajouter ensuite de l'acide chlorhydrique. Cette dissolution opérée, l'acide sulfurique est dosé par la méthode ordinaire à l'état de sulfate de baryte. (MM. Cloez et Guignet.)

Il est des cas où l'on peut doser en même temps le soufre, le carbone et l'hydrogène contenus dans une matière organique. C'est ce qui a lieu pour la cystine.

On brûle alors la substance par l'oxyde de cuivre dans l'appareil ordi-

naire; le soufre passe à l'état de sous-sulfate de cuivre qu'on retrouve mêlé avec l'excès d'oxyde. Mais quelquefois une partie du soufre passe pendant la combustion à l'état d'acide sulfureux. Pour éviter que cet acide sulfureux ne vienne se dissoudre dans le condensateur à potasse et en augmenter le poids, on place entre le tube à chlorure de calcium et le condensateur à potasse un petit tube de 15 à 20 centimètres de long. Ce tube contient un mélange de borax et d'acide plombique qui retient l'acide sulfureux sans absorber l'acide carbonique.

On peut aussi, pour doser le soufre des substances organiques, se servir de l'appareil de M. Bunsen (voy. au DOSAGE DE L'AZOTE).

On mélange la matière avec de l'oxyde de cuivre. On introduit ce mélange dans le tube, puis on fait passer dans ce tube un courant de gaz oxygène pur.

On ferme à la lampe les extrémités de l'appareil, on l'enduit de plâtre, puis on le maintient à une température modérée.

Le soufre se transforme en sulfate de cuivre. Lorsque l'opération est terminée et que le tube est refroidi, on traite par l'eau le mélange qu'il renferme. On acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique, puis on précipite par le chlorure de baryum. (M. HEINTZ.)

Pour doser le soufre des substances albuminoïdes, on les mélange avec un excès d'azotate de baryte, et l'on ajoute dans ce mélange une quantité d'acide azotique suffisante pour lui donner la consistance d'une pâte.

On chauffe la masse au bain de sable jusqu'à ce qu'elle se soit décolorée.

Ensuite on la fond dans une capsule de platine.

Lorsqu'elle est refroidie, on la traite à chaud par de l'acide acétique pour dissoudre le carbonate de baryte qui a pu se former au contact de l'air.

Il ne reste plus alors que le sulfate de baryte, dont il est facile d'évaluer le poids. (M. VEIDENBUSCH.)

Quand les substances organiques ne renferment qu'une petite quantité de soufre, on dose cet élément de la manière suivante :

On humecte légèrement d'eau les matières à analyser, puis on les chauffe avec de la potasse dans une capsule d'argent. Lorsque la masse est fondue, on projette peu à peu de l'azotate de potasse dans la capsule. On élève ensuite la température jusqu'à ce que le mélange soit complétement décoloré.

On laisse refroidir, puis on dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique étendu, et on le précipite par le chlorure de baryum.

Dosage du phosphore.

On doit, comme pour le dosage du soufre, brûler la matière organique qui contient du phosphore, avec un excès de nitre et de carbonate

de potasse; la masse est reprise par l'acide azotique : la liqueur acide contient le phosphore à l'état d'acide phosphorique. Pour déterminer la proportion de cet acide, on fait dissoudre une quantité connue de fer pur dans de l'acide azotique, et l'on traite la liqueur par un excès d'ammoniaque, qui précipite à la fois le peroxyde de fer et le phosphate de fer.

On connaît la quantité d'oxyde de fer que donne la proportion de fer employée; l'augmentation de poids du précipité produit par l'ammoniaque est due à l'acide phosphorique. La quantité d'acide phosphorique fait connaître la proportion du phosphore. (M. Berthier.)

On peut aussi calciner la substance avec un excès de nitre et de potasse, dissoudre le résidu dans de l'acide azotique, et ajouter à la dissolution un excès d'ammoniaque et de sulfate de magnésie. Il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. On lave ce précipité à l'eau ammoniacale, puis on le calcine.

Cette calcination le transforme en pyrophosphate de magnésie.

Dosage des métaux.

Les composés organiques contiennent souvent des métaux.

Le dosage de ces métaux s'effectue par les mêmes procédés que ceux qu'on emploie en chimie minérale.

Il est avantageux, dans la plupart des cas, de détruire la matière organique par la calcination. On retrouve le métal, son oxyde ou son carbonate, dans le résidu.

L'incinération d'un composé organique qui contient des matières minérales exige des précautions sur lesquelles nous croyons devoir insister, car une calcination opérée à une température trop élevée peut déterminer :

1° La volatilisation des chlorures alcalins;

2° Celle de certains métaux;

3° La décomposition des sulfates ou des phosphates.

On a proposé différentes méthodes pour remédier à cet inconvénient :

1° On calcine la substance dans un moufle chauffé au rouge sombre. La porte de ce moufle est laissée entr'ouverte, afin que l'air puisse y pénétrer librement.

De cette façon on opère la combustion complète de la matière organique sans volatiliser la moindre trace de la partie minérale.

(M. Erdmann.)

2° On carbonise légèrement la matière organique dans une capsule de platine. On arrose le résidu avec de l'eau de baryte, et l'on évapore à sec. On calcine ensuite la masse dans un moufle chauffé au rouge sombre.

Cette addition de baryte a pour effet de donner de la porosité au résidu de la calcination et d'en faciliter l'incinération. (M. Strecker.)

3° On mélange la matière avec de la mousse de platine, et l'on opère

la calcination dans une capsule de platine, au moyen d'une lampe à alcool. (M. H. Rose.)

On a remarqué que l'incinération des substances organiques qui contiennent des matières minérales est d'autant plus difficile, que ces dernières s'y trouvent en moindre quantité.

Dosage de la potasse, de la soude, de la baryte, de la strontiane, de la chaux et de la magnésie.

La potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie contenues dans un composé organique se dosent à l'état de sulfates.

On opère la calcination du composé organique dans un creuset de platine. On verse avec soin, sur les cendres, quelques gouttes d'un mélange formé d'acide azotique et d'acide sulfurique étendus. On évapore doucement à sec, et l'on calcine de nouveau pour chasser l'excès d'acide sulfurique.

Dosage du manganèse, du cobalt, du nickel, de l'antimoine et de l'uranium.

Le manganèse, le cobalt, le nickel et l'uranium laissant pour résidu de leur calcination à l'air des oxydes de composition variable, il serait impossible d'apprécier la quantité de métal qui existe dans le composé organique, si l'on ne ramenait ces divers oxydes à l'état métallique, ou, du moins, à un degré d'oxydation parfaitement déterminé.

Dans ce but, après avoir calciné le composé dans une nacelle de platine, on place cette nacelle dans un tube de porcelaine où arrive un courant d'hydrogène.

On chauffe ce tube au rouge, et les oxydes se réduisent.

Le manganèse et l'uranium sont ramenés à l'état de protoxydes ; le cobalt et le nickel, à l'état métallique.

Le même traitement s'applique aux sels d'antimoine ; seulement on opère dans des nacelles de porcelaine pour éviter que l'antimoine réduit n'attaque le platine.

Dosage du fer, du chrôme et du cuivre.

Pour doser le fer, le chrôme et le cuivre, on calcine le composé organique. On arrose les cendres avec quelques gouttes d'acide azotique, pour détruire les dernières traces de charbon qu'elles pourraient contenir, et l'on calcine de nouveau.

On obtient ainsi les oxydes Fe^2O^3, Cr^2O^3, et CuO.

Dosage du zinc.

Les sels de zinc exigent plus de précautions. On opère la calcination à une température aussi basse que possible, pour éviter la volatilisation du zinc que le charbon a pu ramener à l'état métallique.

On arrose ensuite le résidu avec de l'acide azotique pour détruire le charbon qu'il pourrait contenir, puis on le chauffe au rouge.

On obtient ainsi l'oxyde ZnO.

Dosage de l'étain et du bismuth.

Pour doser l'étain et le bismuth, on calcine les composés dans des creusets de porcelaine. On obtient ainsi les deux oxydes SnO^2 et Bi^2O^3, qui sont pesés directement.

Dosage du plomb.

Le dosage du plomb s'effectue de différentes manières :

1° On peut calciner le composé dans un creuset de porcelaine. Le résidu se compose de plomb métallique et d'oxyde. On arrose ce résidu avec de l'acide azotique, et on le calcine pour le transformer en protoxyde de plomb PbO, dont il est facile d'apprécier le poids.

2° On peut aussi, après avoir pesé le résidu de la calcination, traiter ce résidu par de l'acide acétique. L'oxyde seul se dissout.

On décante l'acétate de plomb qui s'est formé; on lave deux ou trois fois le métal avec de l'eau distillée, on le sèche, et on le pèse.

La différence qui existe entre le poids du résidu et le poids du métal représente précisément le poids de l'oxyde.

On peut ainsi connaître le poids total du métal engagé dans la combinaison.

On a proposé aussi d'arroser le résidu de la calcination avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique.

Le poids du sulfate de plomb qu'on obtient ainsi fait connaître celui du plomb.

Dosage du mercure.

Les composés qui contiennent du mercure sont brûlés dans un tube à analyse fermé par un de ses bouts et recourbé à l'autre extrémité en forme de récipient, où le mercure vient se condenser.

Lorsque la décomposition du sel est complète, on détache le récipient à l'aide d'une lime et l'on pèse le mercure qu'il contient.

Dosage de l'argent, de l'or et du platine.

Les composés organiques qui contiennent de l'argent, de l'or ou du platine donnent, lorsqu'on les calcine, un résidu de métal pur.

Il est quelquefois préférable de doser l'argent par voie humide. Ce cas se présente surtout lorsque le composé organique contient du chlore, du brôme ou de l'iode, parce que le résidu de la calcination emprisonne une certaine quantité de charbon qu'il est presque impossible de détruire par l'incinération.

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DES SUBSTANCES ORGANIQUES ACIDES, BASIQUES ET NEUTRES.

Après avoir recueilli l'eau, l'acide carbonique et l'azote provenant de la combustion d'une matière organique, et calculé sa composition centésimale, il faut établir sa formule, et fixer, autant que cela est possible, son équivalent. Les différentes matières organiques étant très nombreuses et d'ailleurs formées des mêmes éléments, il serait absolument impossible de comprendre leurs réactions, et même d'entrevoir les relations que quelques-unes de ces substances peuvent avoir entre elles, si l'on ne ramenait leur composition à la forme ordinaire des composés chimiques définis, c'est-à-dire à des formules qui expriment le nombre respectif de leurs équivalents.

Les déterminations de ce genre sont en général fort simples, et, pour les établir, on suit une marche semblable à celle qui a servi à fixer les formules des composés inorganiques. Reportons-nous donc à ces derniers, et voyons comment on a trouvé, par exemple, l'équivalent et la formule de l'acide sulfurique anhydre.

L'analyse indique que 100 parties de cet acide sont formées de :

40 parties de soufre,
60 parties d'oxygène.

100

Pour connaître le poids de son équivalent, on l'a combiné avec les bases, et particulièrement avec la potasse, qui produit ainsi un sel neutre aux réactifs colorés. On a vu que la quantité d'acide sulfurique anhydre unie à 1 équivalent de potasse 590, ou à 1 équivalent d'oxyde de plomb 1394,5 est 500; ce dernier nombre exprime donc la masse chimique ou l'*équivalent* de l'acide sulfurique. Nous pouvons dès lors arriver aux nombres d'équivalents de soufre et d'oxygène qu'il contient, en établissant les deux proportions suivantes :

$$100 : 40 :: 500 : x;$$
$$x = 200.$$

$$100 : 60 :: 500 : x;$$
$$x = 300.$$

500 parties ou 1 équivalent d'acide sulfurique contiennent donc 200 par-

ties ou 1 équivalent de soufre, et 300 parties ou 3 équivalents d'oxygène : la formule de l'acide sulfurique est donc SO^3.

Nous allons démontrer que la formule d'une matière organique peut presque toujours être déterminée par une méthode comparable à celle que nous venons d'indiquer pour l'acide sulfurique.

Les matières organiques peuvent être divisées en trois grandes classes, qui comprennent :

1° Les acides,

2° Les bases organiques,

3° Les composés neutres ou indifférents.

Il est en général assez facile de déterminer les formules des corps appartenant aux deux premières classes. On en forme des sels en les unissant avec des oxydes métalliques ou avec des acides bien connus, et l'on détermine ainsi leur *capacité de saturation*. Mais lorsqu'il s'agit de corps indifférents qui ne s'engagent pas dans des combinaisons salines, le problème devient beaucoup plus compliqué.

Nous allons exposer, d'une manière générale, les méthodes que l'on suit pour déterminer les formules des corps organiques appartenant à ces trois classes, en parlant d'abord d'une manière générale de la détermination de l'eau dans les corps organiques.

Détermination de l'eau contenue dans une substance organique.

Il est toujours important d'apprécier avec exactitude la quantité d'eau contenue dans une substance organique, et de déterminer quelle est la proportion de cette eau qui peut être éliminée soit par la chaleur seule, soit par l'action d'un acide ou par celle d'une base, sans détruire la substance : cette détermination peut souvent servir à fixer l'équivalent du corps organique.

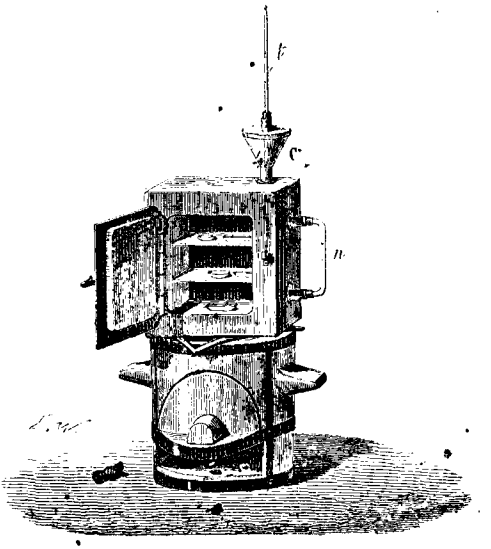


Fig. 34.

Les procédés de dessiccation des matières organiques doivent être en quelque sorte appropriés à leur nature. Lorsqu'une substance peut supporter une température élevée sans éprouver de décomposition, on la dessèche ordinairement dans une étuve dont on doit la disposition à Gay-Lussac.

Cette étuve (*fig.* 34) se compose d'une boîte de cuivre à double enve-

loppe; on introduit par le tube C, entre les deux fonds métalliques, de l'eau ou de l'huile dont la température est indiquée par un thermomètre *t*. Le niveau du liquide reste toujours apparent dans le tube de verre *n*; la matière à dessécher est placée dans l'intérieur de l'étuve. Un grand nombre de substances organiques peuvent être desséchées dans cette étuve à la température de 150° sans éprouver de décomposition; la dessiccation doit être prolongée jusqu'à ce que la matière organique ne change plus de poids.

M. Liebig a fait connaître un autre procédé de dessiccation, dans lequel la matière organique est soumise à la fois à l'influence de la chaleur et d'un courant de gaz sec.

On introduit dans le tube de verre D (*fig.* 35) la matière à dessécher; ce tube est placé dans un bain-marie C. On détermine un écoulement

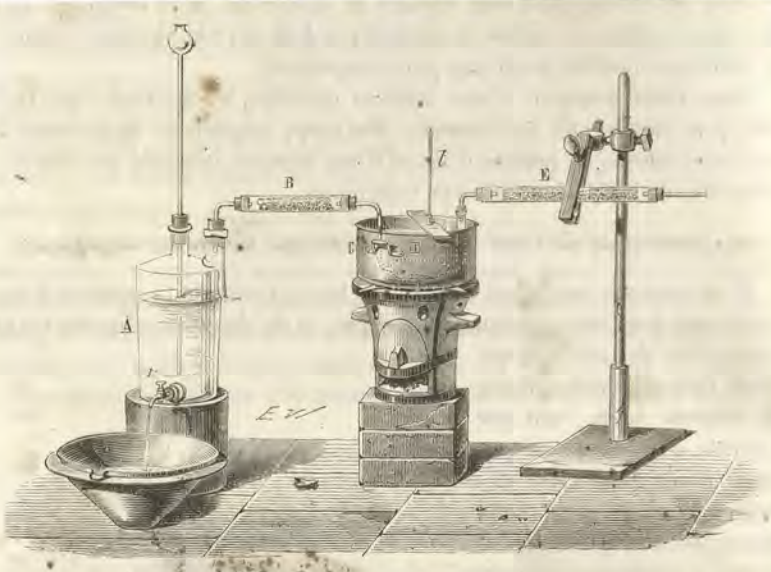


Fig. 35.

d'eau au moyen du robinet *r* de l'aspirateur E; l'air s'introduit par le tube C rempli de chlorure de calcium et s'y dessèche. Le tube B, qui contient aussi du chlorure de calcium, qu'on toute autre matière desséchante, retient l'humidité qui pourrait provenir de l'eau contenue dans l'aspirateur A.

Il existe des matières organiques qui ne perdent leur humidité que sous l'influence de la chaleur et du vide; on les place alors dans un tube de verre B (*fig.* 36) qui plonge dans un bain-marie A, muni d'un thermomètre *t*: ce tube communique avec une petite pompe D destinée à faire le vide; l'humidité que perd la matière organique est retenue dans l'éprouvette C remplie de chlorure de calcium.

Les procédés de dessiccation dont nous venons de parler sont applicables aux corps non volatils. Lorsqu'on veut dessécher une matière liquide et volatile, on doit la mettre en contact avec des corps avides d'humidité, comme le chlorure de calcium, l'acide sulfurique, l'acide

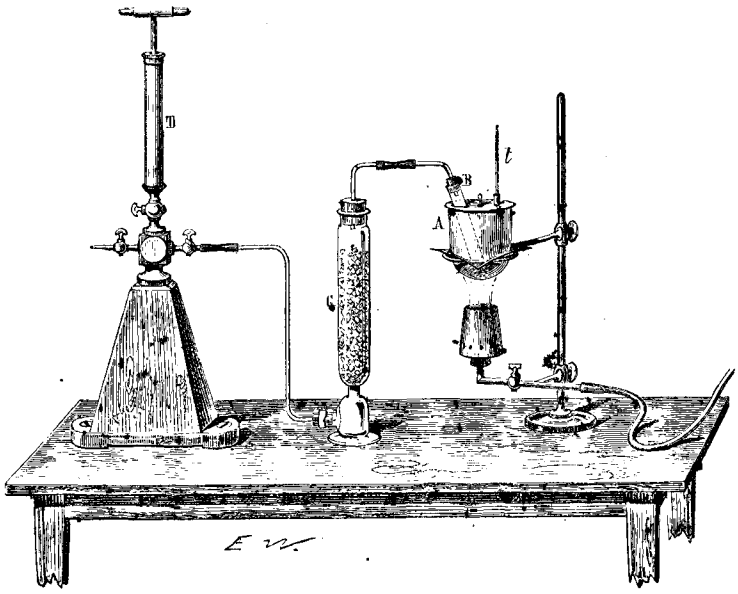


Fig. 36.

phosphorique, la potasse et la chaux; souvent même, lorsqu'une substance ne contient pas d'oxygène, comme les carbures d'hydrogène, on la distille sur du potassium.

Détermination de l'équivalent des acides organiques.

Après avoir apprécié la quantité d'eau qu'un acide peut perdre sous la seule influence de la chaleur, sans subir aucune altération essentielle dans l'ensemble de ses propriétés, il faut encore constater la proportion d'eau que la saturation élimine : on peut avoir recours à deux moyens différents.

Le premier consiste à chauffer un poids déterminé de l'acide avec un excès d'oxyde de plomb bien pur et pesé avec soin; la perte de poids éprouvée par le mélange indique précisément la quantité d'eau que l'acide a perdue en se combinant avec la base. Ce procédé a été employé pour apprécier la quantité d'eau de combinaison contenue dans les acides gras. (M. CHEVREUL.)

Voici comment s'exécute cette détermination :

On introduit dans un matras de verre à col court et bordé, de la capacité de 60 à 80 centimètres cubes, 1 à 2 grammes d'acide, 10 à 12 grammes

de protoxyde de plomb pur, et un gros fil de platine destiné à agiter le mélange.

Le poids de ces corps étant déterminé, on ajoute de l'eau au mélange, et l'on en forme une pâte bien homogène qu'on place dans un bain-marie d'eau bouillante, en ayant soin de l'agiter de temps en temps avec le fil de platine. On évapore ce mélange avec beaucoup de précaution en tenant le matras incliné sous un angle de 30° à 40° pour éviter les projections et les pertes. Lorsque le matras, maintenu pendant une ou deux heures sur un bain de sable ou dans une étuve, à une température de 100° à 150°, n'éprouve plus de diminution de poids, l'expérience est terminée. On pèse de nouveau le matras ; la perte qu'il a éprouvée est uniquement due à une élimination d'eau. Ce procédé s'applique indistinctement aux acides organiques et aux acides inorganiques, comme les acides sulfurique, azotique, phosphorique, formique, acétique, etc.

La seconde méthode est plus fréquemment employée. Elle consiste à former un sel, soit par précipitation, soit par évaporation, en choisissant les bases qui font perdre le plus d'eau aux acides, et qui l'abandonnent le plus facilement lorsqu'on chauffe leurs sels ; ces bases sont surtout l'oxyde d'argent et l'oxyde de plomb. On détermine avec soin les quantités de base et d'acide contenues dans ces sels, puis on en fait l'analyse élémentaire. En comparant la composition de l'acide hydraté avec la composition de l'acide anhydre, c'est-à-dire de l'acide tel qu'il existe dans le sel anhydre, on arrive facilement à connaître la proportion d'eau qui a été éliminée par l'union de l'acide avec la base.

Ces considérations seront d'ailleurs comprises plus facilement en prenant un exemple parmi les acides. Nous choisirons l'acide acétique ; et ce que nous dirons de ce corps sera applicable à tous les autres acides organiques.

$0^{gr},500$ d'acide acétique brûlés par l'oxyde de cuivre donnent $0^{gr},734$ d'acide carbonique et $0^{gr},300$ d'eau.

Pour connaître combien ces deux derniers nombres représentent de carbone et d'hydrogène, il suffit de se rappeler que 275 ou 1 équivalent d'acide carbonique $= CO^2$ se compose de 75 ou 1 équivalent de carbone $= C$, et que 112,5 ou 1 équivalent d'eau HO contient 1 équivalent ou 12,5 d'hydrogène.

On peut donc poser les deux proportions suivantes :

$$275 : 75 :: 0^{gr},734 : x ;$$
$$x = 0^{gr},200.$$

$$112,5 : 12,5 :: 0^{gr},300 : x ;$$
$$x = 0^{gr},0333.$$

Il y a donc dans $0^{gr},500$ d'acide acétique $0^{gr},200$ de carbone et $0^{gr},0333$ d'hydrogène. Le complément, c'est-à-dire $0^{gr},2667$, représente l'oxygène.

La composition centésimale de l'acide acétique est donnée par les proportions suivantes :

$$0^{gr},500 : 0^{gr},200 :: 100 : x;$$
$$x = 40,00 \text{ carbone.}$$
$$0^{gr},500 : 0^{gr},0333 :: 100 : x;$$
$$x = 6,66 \text{ hydrogène.}$$
$$0^{gr},500 : 0^{gr},2667 :: 100 : x;$$
$$x = 53,34 \text{ oxygène.}$$

En divisant successivement ces trois nombres par les équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on a pour quotients des quantités qui expriment, en équivalents, les rapports mêmes de ces divers éléments, tels qu'ils se trouvent dans la substance soumise à l'analyse. On trouve ainsi :

$$\frac{40,00}{75,00} = 0,533;$$

$$\frac{6,66}{12,50} = 0,532;$$

$$\frac{53,34}{100,00} = 0,533.$$

En tenant compte des erreurs légères qu'entraîne toujours une analyse organique, on peut dire que l'acide acétique hydraté contient un nombre égal d'équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Ce premier point étant une fois établi, il reste à déterminer : 1° quelle est la quantité d'eau que l'acide acétique perd en se combinant avec les bases ; 2° quel est l'équivalent de l'acide, c'est-à-dire la quantité de cet acide qui s'unit à un équivalent de base pour former un sel neutre.

Le sel qui sert à déterminer à la fois l'équivalent de l'acide acétique et la perte d'eau qu'éprouve cet acide en se combinant avec les bases, est l'acétate d'argent.

Pour apprécier la quantité d'argent contenue dans l'acétate, il suffit de dessécher ce sel et d'en calciner un poids connu au contact de l'air. Le résidu est de l'argent pur.

100 parties d'acétate d'argent donnent ainsi 64,68 de métal. On détermine par la proportion suivante la quantité d'oxyde qui correspond à ces 64,68 parties d'argent :

$$\underbrace{1349}_{\text{Ag}} : \underbrace{1449}_{\text{AgO}} :: 64,68 : x;$$
$$x = 69,47.$$

L'acétate d'argent est donc formé de :

69,47 oxyde d'argent,
30,53 acide acétique.
100,00 acétate d'argent.

Cette analyse sert à établir l'équivalent de l'acide acétique anhydre ; en effet, entre l'équivalent de l'oxyde d'argent et celui de l'acide acétique, il y a le même rapport qu'entre les nombres 69,47 et 30,53. On a par conséquent la proportion :

$$69{,}47 : 30{,}53 :: \underbrace{1449}_{AgO} : x ;$$

$$x = 636{,}7.$$

L'équivalent de l'acide acétique est donc 636,7.

Cette quantité sature 1394,5 d'oxyde de plomb, 588,93 de potasse, 387,17 de soude, etc.

L'équivalent de l'acide acétique étant ainsi déterminé, on procède à l'analyse élémentaire de l'acétate d'argent. En réunissant les données fournies par la calcination de ce sel, et par sa combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, on trouve que l'acétate d'argent desséché dans le vide sec est formé de :

69,47	oxyde d'argent,
14,36	carbone,
1,79	hydrogène,
14,38	oxygène.
100,00	acétate d'argent.

On déduit facilement de ces nombres la formule de l'acide acétique anhydre.

L'équivalent de l'acide acétique étant 636,7, celui de l'acétate d'argent est $636{,}7 + 1449 = 2085{,}7$.

Pour connaître la quantité de carbone contenue dans 1 équivalent de ce sel, nous établissons la proportion suivante :

$$100 : 14{,}36 :: 2085{,}7 : x ;$$
$$x = 299{,}50.$$

Pour savoir combien ce nombre représente d'équivalents de carbone, on le divise par 75 ;

$$\frac{299{,}50}{75} = 3{,}99.$$

Le même raisonnement s'applique aux autres éléments de l'acétate d'argent.

On a donc pour l'hydrogène :

$$100 : 1{,}79 :: 2085{,}7 : x ;$$
$$x = 37{,}33.$$

$$\frac{37{,}33}{12{,}5} = 2{,}98.$$

Et pour l'oxygène :

$$100 : 14{,}38 :: 2085{,}7 : x;$$
$$x = 299{,}92.$$
$$\frac{299{,}92}{100} = 2{,}999.$$

En résumé, l'équivalent de l'acide acétique est formé de :

3,99 équivalents de carbone,
2,98 équivalents d'hydrogène,
2,99 équivalents d'oxygène.

Sans commettre d'erreur sensible, on peut remplacer les nombres qui précèdent par les nombres suivants :

4 équivalents de carbone $= C^4$,
3 équivalents d'hydrogène $= H^3$,
3 équivalents d'oxygène $= O^3$.

Ces nombres théoriques représentent le poids de l'acide acétique anhydre qui entre dans les acétates, c'est-à-dire l'équivalent de cet acide.

L'acétate d'argent a donc pour formule :

$$C^4H^3O^3,AgO.$$

Quant à l'acide acétique hydraté, l'analyse a démontré qu'il contient le même nombre d'équivalents d'hydrogène, de carbone et d'oxygène ; on pourrait donc le représenter par les formules suivantes :

C H O,
$C^2H^2O^2$,
$C^3H^3O^3$,
$C^4H^4O^4$, etc.

A quelle formule faut-il s'arrêter ?

On a vu par l'analyse de l'acétate d'argent que l'acide acétique anhydre a pour formule $C^4H^3O^3$; il est donc naturel d'admettre que l'acide hydraté est représenté par $C^4H^3O^3,HO = C^4H^4O^4$. En se combinant avec les bases, cet acide perd un seul équivalent d'eau ; la réaction est alors représentée par la formule suivante :

$$C^4H^4O^4 + MO = HO + MO,C^4H^3O^3.$$

La préparation des sels de plomb destinés à fixer l'équivalent d'un acide organique exige certaines précautions que nous allons indiquer.

La plupart des sels de plomb formés par les acides organiques, étant insolubles ou peu solubles, peuvent être obtenus par double décomposition. Pour préparer ces sels, on commence d'abord par former un sel

à base de potasse, de soude ou d'ammoniaque ; on le purifie autant que possible par des cristallisations réitérées, ou en fait une dissolution qu'on précipite par l'azotate ou l'acétate de plomb. Quelquefois on forme le sel de plomb en précipitant directement l'acide par l'acétate de plomb neutre ou tribasique. On peut également obtenir des sels de plomb neutres, comme l'a fait M. Chevreul pour les acides gras, en faisant agir de l'oxyde de plomb sur les acides hydratés. Dans tous les cas, il est essentiel de déterminer par des expériences préalables si l'oxyde de plomb peut former avec l'acide organique plusieurs sels à des degrés différents de saturation, et si ces sels sont inaltérables par l'eau ou décomposés par des lavages réitérés dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante.

Il est également important de préparer le même sel par des procédés différents, et de s'assurer qu'il présente la même composition.

L'oxyde de plomb a plus que tout autre oxyde, peut-être, une tendance à former des sels basiques. Cette propriété peut être mise à profit pour vérifier l'équivalent d'un acide organique.

Ainsi l'oxyde de plomb se combine en plusieurs proportions avec l'acide acétique. Trois de ces sels contiennent, pour 1 équivalent ou 1394,5 d'oxyde de plomb :

636,70 d'acide acétique,
212,34 id.
106,17 id.

Les analyses des deux derniers sels donnent un degré de certitude de plus à la formule de l'acide acétique déduite du premier de ces composés, considéré comme neutre. Elles prouvent, en effet, que les quantités d'acide qui s'unissent à 1 équivalent d'oxyde de plomb sont des sous-multiples exacts de la quantité qui entre dans le sel neutre.

Au lieu de donner à ces sels les formules :

$$PbO,A \quad (A = C^4H^3O^3 = 636,7),$$
$$PbO,A^{\frac{1}{3}},$$
$$PbO,A^{\frac{1}{6}},$$

on les exprime d'une manière plus simple, en écrivant leur composition comme il suit :

$$PbO,A,$$
$$(PbO)^3,A,$$
$$(PbO)^6,A,$$

qui représente : 1° un sel neutre, 2° un sel tribasique, 3° un sel sexbasique.

Les procédés que l'on emploie pour déterminer la quantité d'oxyde contenue dans un sel formé par un acide organique sont en général d'une exécution simple et rapide ; en parlant, dans un article précédent,

du dosage du plomb dans les substances organiques, nous avons déjà donné, sur l'analyse des sels de plomb, quelques détails que nous allons compléter ici.

Pour l'analyse des sels de plomb, Berzelius recommande la méthode suivante :

Le sel, préalablement desséché, est pesé dans une petite capsule de porcelaine ; on le chauffe ensuite légèrement au moyen d'un lampe à alcool. Porté à une certaine température, le sel prend feu et continue, dans la plupart des cas, à brûler, sans qu'il soit nécessaire de chauffer de nouveau la capsule. On obtient ainsi un résidu jaune, qui est un mélange d'oxyde de plomb et de petits globules de plomb métallique. Si ce résidu contenait des grains noirs ou bruns, indiquant la présence du charbon, il faudrait maintenir quelque temps la capsule au rouge sombre pour achever de brûler les dernières traces de la matière organique. Après avoir laissé refroidir la capsule, on la pèse avec soin, puis on y verse, à deux ou trois reprises différentes, de l'acide acétique qui dissout l'oxyde de plomb. On lave le plomb avec de l'eau distillée privé d'air, on le fait sécher, et l'on porte de nouveau la capsule dans la balance. Cette pesée indique la proportion de plomb qui se trouvait mêlé à l'oxyde.

En calculant la quantité d'oxyde que représente ce plomb, et la réunissant à celle qui a été dissoute par l'acide acétique, on obtient le poids total de l'oxyde de plomb contenu dans le sel soumis à l'analyse, et la différence indique la proportion de la matière organique.

On peut aussi apprécier la quantité d'oxyde renfermée dans un sel de plomb, en le traitant par l'acide sulfurique : on chauffe le mélange de manière à détruire l'acide organique, et l'on pèse le sulfate qui s'est formé. Cette méthode est non-seulement employée pour les sels de plomb, mais encore dans l'analyse des sels organiques à bases alcalines ou terreuses dont les sulfates sont indécomposables par la chaleur.

Quand on analyse un sel de potasse par l'acide sulfurique, il faut avoir soin de calciner très fortement le sel dans un creuset de platine ; sans cette précaution, le résidu serait un mélange de bisulfate et de sulfate neutre de potasse.

L'analyse des sels d'argent formés par un acide organique est très facile. Il suffit de les calciner au contact de l'air pour qu'ils se brûlent et qu'ils laissent un résidu d'argent métallique, qui est ordinairement d'un blanc mat.

Certains sels d'argent brûlent avec vivacité, quelquefois même avec une espèce de détonation. On a remarqué qu'en les mouillant avec de l'essence de térébenthine et enflammant ensuite cette essence, on peut éviter une combustion trop rapide qui détermine presque toujours la projection d'une partie du sel et rend l'analyse inexacte. Néanmoins quelques sels d'argent ne peuvent jamais être brûlés directement et sans détonation. Il faut alors déterminer la quantité de métal qu'ils contiennent en faisant passer l'argent à l'état de chlorure. De plus, on a signalé

34063

un certain nombre de sels d'argent qui laissent un résidu de carbure d'argent et non d'argent pur, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur; dans ce cas, il est indispensable de doser l'argent à l'état de chlorure.

Après avoir déterminé la composition d'un acide organique à l'état de liberté, puis à l'état de combinaison avec les oxydes d'argent et de plomb, et après avoir fixé son équivalent, il faut encore l'étudier dans ses combinaisons avec les autres oxydes, et s'assurer que la formule que l'on a trouvée permet de représenter d'une manière simple la composition des autres sels.

L'appréciation de la quantité exacte d'eau de cristallisation contenue dans tous les composés formant la série saline d'un même acide est également importante.

L'étude des sels ammoniacaux formés par les acides organiques peut, comme leur saturation par les oxydes métalliques, concourir à fixer leur formule.

En effet, A représentant un acide organique anhydre, c'est-à-dire tel qu'il existe dans les sels d'argent desséchés, le sel ammoniacal neutre qu'il forme doit avoir pour formule : AzH^3,HO,A. En supposant donc que l'on soumette un sel ammoniacal à l'analyse, le rapport de l'azote au carbone pourra servir à fixer l'équivalent de l'acide organique.

En général, on dose séparément l'azote à l'état de gaz et le carbone à l'état d'acide carbonique qu'on absorbe par la potasse; mais on peut quelquefois se contenter de déterminer les volumes respectifs d'azote et d'acide carbonique provenant de la combustion du sel ammoniacal.

Supposons que la potasse caustique, introduite dans les produits gazeux de la combustion d'un sel ammoniacal, indique une absorption de 4 volumes d'acide carbonique et un résidu de 1 volume d'azote, on devra conclure de cette observation que *dans un équivalent de l'acide organique uni à l'ammoniaque, il existe nécessairement 4 équivalents de carbone.* Car 1 équivalent de carbone = C donne en brûlant CO^2 ou 2 volumes d'acide carbonique, et 1 équivalent d'azote = Az représente 2 volumes de ce gaz.

4 C, en brûlant, donnent donc 4 CO^2 représentant 8 volumes;
Az correspond à..... 2 volumes.

La quantité de carbone contenue dans la substance sert à fixer les équivalents des autres éléments de l'acide organique.

La préparation des sels ammoniacaux exige quelques précautions particulières. On doit surtout avoir soin de les faire cristalliser par une évaporation spontanée dans une liqueur contenant un excès d'ammoniaque, car l'ébullition suffit souvent pour les changer en sels acides, tandis que l'ammoniaque, même en excès, ne forme jamais de sels basiques.

La propriété que possèdent la plupart des acides de former des éthers permet encore de fixer leur équivalent. On sait, en effet, que les éthers produits par les acides monobasiques sont formés de 1 équivalent d'acide anhydre et de 1 équivalent d'éther. Ainsi, A représentant l'acide acétique anhydre $C^4H^3O^3$, l'éther acétique a pour formule A,C^4H^5O.

L'analyse d'un éther fait donc connaître le nombre d'équivalents de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote combinés avec 1 équivalent d'éther C^4H^5O, et ces équivalents réunis donnent la formule de l'acide organique anhydre.

Détermination de l'équivalent des alcalis organiques.

Pour déterminer l'équivalent d'une base organique, on suit une marche analogue à celle qui vient d'être indiquée pour les acides : il suffit, en effet, de rechercher quelle est la quantité de la base organique qui s'unit à un équivalent d'acide pour former un sel neutre.

Les alcalis organiques semblables à l'ammoniaque forment avec les oxacides minéraux et avec les acides organiques des sels contenant un équivalent d'eau que la chaleur ne peut leur enlever et qui paraît nécessaire à leur constitution. Ils se combinent également avec les hydracides pour produire des sels anhydres.

On peut procéder de plusieurs manières différentes à la détermination de leur équivalent.

En analysant un sulfate de la base organique par les sels de baryte, ou bien un chlorhydrate par les sels d'argent, on apprécie avec exactitude la quantité d'acide qui se trouve dans le sel, et par différence on obtient le poids de la base.

La combustion du sel par l'oxyde de cuivre donne la composition élémentaire de la base combinée avec l'acide. En comparant ensuite les résultats de l'analyse élémentaire de l'alcali libre et de celle des combinaisons que l'alcali forme avec les acides, on apprécie facilement la proportion d'eau qui est éliminée lorsque la base s'unit aux acides.

On peut déterminer l'équivalent des alcalis organiques en appréciant la quantité de gaz acide chlorhydrique qu'ils peuvent absorber. L'appareil dans lequel on opère se compose d'un ballon qui dégage de l'acide chlorhydrique; d'un long tube rempli de chlorure de calcium destiné à dessécher ce gaz, et d'un tube en U, rempli à son milieu, dans lequel on introduit l'alcali organique : le tube peut être maintenu dans un bain-marie; on le met en communication avec un dernier tube contenant quelques fragments de chlorure de calcium. Cet appareil est, comme on le voit, le même que celui dont se sert M. Liebig pour dessécher les matières organiques. Le courant d'air sec est remplacé ici par un courant de gaz chlorhydrique qui passe sur l'alcali. L'alcali ayant été bien desséché, puis soumis pendant une heure environ à l'action du gaz

chlorhydrique, sous l'influence d'une température de 100°, produite par un bain-marie, on supprime le courant d'acide chlorhydrique et l'on fait passer dans le tube de l'air sec sans sortir le sel du bain-marie. Quand l'excès d'acide a été expulsé, il ne reste plus qu'à peser le tube en U et à déterminer l'augmentation de poids de l'alcali.

Le chlorhydrate alcalin ainsi obtenu doit être entièrement soluble dans l'eau, et sans action sur les réactifs colorés; il doit aussi donner avec l'azotate d'argent une quantité de chlorure correspondant à l'excès de poids de l'alcali organique. Cette vérification est importante, car il pourrait arriver que l'alcali eût perdu de l'eau en absorbant l'acide chlorhydrique; la proportion de l'acide ainsi évaluée serait trop forte.

Un exemple fera comprendre, du reste, la marche à suivre dans la détermination de la formule d'un alcali organique.

Il résulte de l'analyse élémentaire de la cinchonine que cette base est formée de :

Carbone	=	77,92
Hydrogène	=	7,79
Azote	=	9,09
Oxygène	=	5,20
		100,00

(M. Liebig.)

On a reconnu également que 100 parties de cinchonine absorbent 23,67 de gaz acide chlorhydrique. Pour avoir l'équivalent de la cinchonine, il suffit donc d'établir la proportion suivante :

$$23{,}67 : 100 :: 155{,}7 : x.$$

On trouve pour le quatrième terme le nombre 1925,2.

Les quantités de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène contenues dans 1925,2, ou dans 1 équivalent de cinchonine, et exprimées en équivalents, seront données par les proportions suivantes :

$$100 : 77{,}92 :: 1925{,}2 : x;$$
$$x = 1500{,}11.$$

$$100 : 7{,}79 :: 1925{,}2 : x;$$
$$x = 149{,}97.$$

$$100 : 9{,}09 :: 1925{,}2 : x;$$
$$x = 175{,}00.$$

$$100 : 5{,}20 :: 1925{,}2 : x;$$
$$x = 100{,}11.$$

En divisant les quatre derniers termes des proportions précédentes par les équivalents des corps organiques qu'ils représentent, on a :

$$\frac{1500,11}{75} = 20,00;$$

$$\frac{149,97}{12,5} = 11,99;$$

$$\frac{175,03}{175} = 1,00;$$

$$\frac{100,11}{100} = 1,00.$$

Ces quotients expriment précisément les nombres d'équivalents contenus dans la cinchonine. Cette base a donc pour formule $C^{20}H^{12}AzO$.

Le chlorhydrate de cinchonine, précipité par l'azotate d'argent, donne une quantité de chlorure d'argent qui peut également servir à contrôler la formule de la cinchonine et à fixer son équivalent. Ainsi 100 parties de chlorhydrate de cinchonine produisent 75,28 de chlorure d'argent ; on arrive à l'équivalent de la cinchonine en posant la proportion suivante :

$$75,28 : 100 :: \overbrace{1792,2}^{AgCl} : \overbrace{x}^{1\text{ éq. de chlorh. de cinch.}}$$

$$x = 2380,7.$$

De ce nombre il faut retrancher l'équivalent de l'acide chlorhydrique, qui est 455,7, et le reste 1925,0 exprimera l'équivalent de la cinchonine.

Dans la détermination de l'équivalent des bases organiques, il faut toujours vérifier le nombre donné par la méthode de M. Liebig, en soumettant à l'analyse un sel cristallisé, tel qu'un sulfate ou un chlorhydrate qui présente tous les caractères d'un sel neutre. Il peut arriver, en effet, qu'en soumettant une base organique pulvérisée à l'action de l'acide chlorhydrique, l'augmentation de poids qu'elle éprouve ne soit pas due seulement à sa combinaison avec l'acide chlorhydrique, mais encore à une absorption toute physique qui proviendrait de l'état pulvérulent de la substance que l'on a exposée dans le courant gazeux. La substance réduite en poudre absorberait, dans ce cas, le gaz chlorhydrique à la manière du charbon ou de tout autre corps pulvérulent. (M. Regnault.)

Détermination de l'équivalent des matières organiques neutres ou indifférentes.

Plusieurs matières organiques, quoique neutres, jouissent cependant de la propriété de s'unir en proportions définies à certaines bases : tels

sont les sucres, l'amidon, l'oreine, etc., etc. D'autres, comme les essences de térébenthine et de citron, se combinent avec l'acide chlorhydrique et se comportent jusqu'à un certain point comme des bases.

Ces combinaisons, tout en différant des sels, servent cependant à fixer les équivalents des substances organiques que l'on considère comme *neutres*. Le sucre, par exemple, s'unit à l'oxyde de plomb, et le composé qui résulte de cette combinaison, desséché à 100°, contient 59,3 d'oxyde de plomb et 40,7 de matière organique.

On détermine la quantité de sucre qui se combine avec 1 équivalent d'oxyde de plomb en établissant la proportion suivante :

$$59{,}3 : 40{,}7 :: \overbrace{1394{,}5}^{PbO} : x;$$

$$x = 957{,}10.$$

L'analyse élémentaire du sucrate de plomb a donné les résultats suivants :

Oxyde de plomb.....	=	59,30
Carbone.....	=	19,14
Hydrogène.....	=	2,39
Oxygène	=	19,17
		100,00

(M. Péligot.)

Dans le sucrate de plomb, 957,10 parties de sucre anhydre sont unies à 1394,5 d'oxyde de plomb, et la somme de ces deux nombres est 2351,60.

On trouvera donc les quantités de carbone, d'hydrogène et d'oxygène combinées avec l'oxyde PbO, en établissant les proportions suivantes :

$$100 : 19{,}14 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 450{,}09.$$
$$100 : 2{,}39 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 56{,}20.$$
$$100 : 19{,}17 :: 2351{,}60 : x;$$
$$x = 450{,}80.$$

Pour connaître combien ces nombres représentent d'équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, il faut les diviser par les équivalents correspondants. On a donc :

$$\frac{450{,}09}{75} = 6{,}00 \text{ équiv. de carbone};$$

$$\frac{56{,}20}{12{,}5} = 4{,}49 \text{ équiv. d'hydrogène};$$

$$\frac{450{,}80}{100} = 4{,}50 \text{ équiv. d'oxygène.}$$

La formule du sucrate de plomb est donc $PbO,C^{6}H^{4,49}O^{4,50}$. Mais le sucre à l'état de liberté a pour composition $C^{12}H^{11}O^{11}$. Pour rapprocher la formule du sucre anhydre de celle qui représente la composition du sucre hydraté, surtout pour faire disparaître les nombres fractionnaires 4,49 et 4,50, on multiplie par 2 la formule du sucrate de plomb. On a alors :

$C^{12}H^{9}O^{9},2PbO$ = sucrate de plomb ;
$C^{12}H^{9}O^{9},2HO$ = sucre hydraté.

Le sucre est comparé alors à un acide bibasique.

La propriété que possèdent certaines essences de se combiner avec l'acide chlorhydrique permet de trouver leur équivalent. Ainsi le *camphre artificiel*, ou *chlorhydrate d'essence de térébenthine*, étant formé de :

Carbone	= 69,60
Hydrogène	= 9,85
Chlore	= 20,55
	100,00

on détermine les quantités de carbone et d'hydrogène unies à 1 équivalent de chlore à l'aide des proportions suivantes :

$$20,55 : 69,60 :: 443,20 : x ;$$
$$x = 1501.$$

$$20,55 : 9,85 :: 443,20 : x ;$$
$$x = 212,4.$$

Le nombre 1501 représente 20 équivalents de carbone, et le nombre 212,4 correspond à 17 équivalents d'hydrogène. La composition du chlorhydrate d'essence de térébenthine est donc $C^{20}H^{17}Cl$, ou plutôt $C^{20}H^{16},HCl$. D'après cette dernière formule, ce composé est formé de 4 volumes de vapeur d'essence et de 4 volumes d'acide chlorhydrique (voy. ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE). L'équivalent de l'essence de térébenthine est donc représenté par 4 volumes ou par $C^{20}H^{16}$.

L'huile essentielle de citron a la même composition centésimale que l'essence de térébenthine ; mais son équivalent est deux fois moindre, ainsi que l'indique l'analyse du chlorhydrate d'essence de citron. Ce composé est formé en effet de :

Chlore	= 33,94
Carbone	= 57,44
Hydrogène	= 8,62
	100,00

Il contient pour 1 équivalent, ou 443,20 de chlore, 10 équivalents ou 750,00 de carbone et 9 équivalents ou 112,5 d'hydrogène. Sa formule est

donc $C^{10}H^9Cl$, ou plutôt $C^{10}H^8,HCl$, qui correspond à 4 volumes d'essence de citron unis à 4 volumes d'acide chlorhydrique.

L'équivalent de l'huile essentielle de citron, c'est-à-dire la quantité qui sature 4 volumes ou 1 équivalent d'acide chlorhydrique, est donc $C^{10}H^8$, et cette formule correspond, comme l'ammoniaque AzH^3, comme l'hydrogène phosphoré PhH^3, à 4 volumes.

Nous venons de citer des exemples de corps neutres qui contractent avec les acides ou avec les bases des combinaisons dont on se sert pour fixer leur équivalent. Mais il arrive souvent que les corps organiques neutres ne se combinent ni avec les acides ni avec les bases ; on est alors obligé de déterminer leur équivalent, soit en se fondant sur leur densité de vapeur, lorsque les corps sont volatils, soit en examinant les dédoublements qu'ils éprouvent lorsqu'on les soumet à l'action des différents réactifs. Dans ce dernier cas, la formule que l'on adopte pour représenter l'équivalent est celle qui permet d'expliquer le plus facilement les modifications que le corps éprouve lorsqu'on le décompose. Nous prendrons pour exemple la détermination de l'équivalent de l'alcool, qui est fondée, d'une part, sur la densité de vapeur de ce corps, et, de l'autre, sur les réactions qu'il produit avec d'autres substances.

L'analyse élémentaire de l'alcool donne pour résultats :

Carbone	=	52,18
Hydrogène	=	13,04
Oxygène	=	34,78
		100,00

En transformant cette composition centésimale en équivalents par la méthode que nous avons exposée précédemment, on trouve que la formule la plus simple de l'alcool est C^2H^3O.

La densité de vapeur de l'alcool déterminée par l'expérience est 1,6133. Si l'on fait la somme de 4 volumes de vapeur de carbone, de 6 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène, on trouve :

4 volumes de vapeur de carbone	=	1,65660
6 volumes d'hydrogène	=	0,41520
1 volume d'oxygène	=	1,10563
		3,17743

Cette somme divisée par 2 donne un nombre qui se rapproche beaucoup de la densité de la vapeur d'alcool obtenue par l'expérience. Ainsi la formule de l'alcool C^2H^3O représente 2 volumes de vapeur. Mais on sait que les équivalents des corps volatils correspondent pour la plupart à 4 volumes de vapeur ; la formule de l'alcool serait, dans cette dernière hypothèse, $C^4H^6O^2$.

On ne doit pas supposer que la formule de l'alcool puisse être repré-

sentée par un multiple de $C^4H^6O^2$, car alors la vapeur de l'alcool présenterait un état de condensation anormal et sortirait des règles ordinaires de la chimie.

La détermination de la densité de vapeur de l'alcool ne laisse donc d'incertitude qu'entre les deux formules C^2H^3O et $C^4H^6O^2$. Pour fixer définitivement cette formule, il faut avoir recours aux réactions chimiques.

On sait que l'alcool soumis à une action oxydante se transforme en acide acétique, comme l'exprime l'équation suivante :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = 2HO + C^4H^4O^3,HO$$

Or, l'équivalent de l'acide acétique anhydre est représenté, comme on le sait, par la formule $C^4H^3O^3$. On voit donc que la transformation de l'alcool en acide acétique s'explique très facilement en représentant l'alcool par la formule $C^4H^6O^2$. Si, au contraire, on avait adopté pour l'équivalent de l'alcool C^2H^3O, en représentant sa conversion en acide acétique par la formule $C^2H^3O + O^2 = HO + 1/2\,(C^4H^3O^3,HO)$, on ferait intervenir dans la formule des fractions d'équivalents, et l'on arriverait ainsi à une forme beaucoup plus compliquée que la précédente.

D'autres réactions viennent encore confirmer la formule $C^4H^6O^2$. Lorsqu'on traite, en effet, l'alcool par l'acide sulfurique, on obtient de l'éther C^4H^5O ou de l'hydrogène bicarboné C^4H^4 qui dérivent de l'alcool d'une manière très simple, car ils n'en diffèrent que par une certaine proportion d'eau qui a été absorbée par l'acide sulfurique. C'est ce qu'expriment les formules suivantes :

$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = C^4H^4 + SO^3,3HO,$$
$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO = C^4H^5O + SO^3,2HO.$$

En résumé, on a représenté l'alcool par la formule $C^4H^6O^2$, parce que cette formule correspond à 4 volumes de vapeur et qu'elle permet d'interpréter facilement les réactions de l'alcool.

DÉTERMINATION DES DENSITÉS DE VAPEURS.

Comme nous venons de le voir, on peut fixer l'équivalent d'un corps neutre volatil, en déterminer sa densité de vapeur.

La détermination de la densité de vapeur d'une substance qui est volatile sans décomposition peut se faire avec facilité, soit au moyen du procédé de Gay-Lussac, soit à l'aide de la méthode imaginée par M. Dumas.

Déterminer la densité de vapeur d'une substance, c'est chercher le rapport qui existe entre le poids d'un volume donné de cette substance, et le poids d'un égal volume d'air placé dans les mêmes circonstances de température et de pression.

Dans la méthode de Gay-Lussac, au lieu de chercher le poids de la va-

peur contenue dans un volume connu, on se propose de déterminer au contraire le volume qu'occuperait un poids connu de vapeur.

Dans cette méthode, qui est surtout applicable aux substances très volatiles et qu'on ne peut se procurer qu'en très petites quantités, on introduit le corps dont on veut déterminer la densité de vapeur dans une petite ampoule de verre assez mince qu'on remplit entièrement et dont on ferme ensuite la pointe à la lampe ; la différence des poids de l'ampoule pleine et vide donne le poids du liquide qu'elle contient.

On fait passer l'ampoule pleine et fermée dans la partie supérieure d'une éprouvette graduée remplie de mercure (*fig.* 37), et renversée sur une bassine de fonte contenant aussi du mercure. Cette bassine est placée au-dessus d'un foyer ; on entoure l'éprouvette d'un manchon de verre, dans lequel on verse de l'eau ou bien de l'huile, selon le point de volatilisation de la substance. Tout le système s'échauffe à la fois ; l'excès de la dilatation du liquide sur la dilatation du verre détermine la rupture de l'ampoule ; quand la matière est complétement vaporisée, ce qui arrive nécessairement, pourvu qu'on maintienne quelque temps la cloche à une température supérieure à la température d'ébullition du liquide, le mercure qui remplissait la cloche est déprimé. On note la température t au moyen d'un thermomètre plongé dans le liquide contenu dans le manchon ; on observe le nombre N de divisions occupées par la vapeur, la hauteur H du baromètre et la différence h du niveau du mercure dans la cloche et dans la cuvette de fonte en dehors du manchon.

Fig. 37.

Soit c la capacité à zéro d'une des divisions de la cloche exprimée en litres, $Nc = V$ est le volume apparent de la vapeur ; k étant le coefficient de dilatation du verre, son volume réel est $Nc(1 + kt) = V(1 + kt)$, puisque la capacité de chacune des divisions est devenue $c(1 + kt)$ à la température t. La force élastique de la vapeur est $H - \frac{h}{1 + \frac{t}{5550}} = H - \frac{h}{1 + \frac{t}{5550}}$, représentant la différence de niveau h observée à $t°$ ramenée à ce qu'elle

serait à 0°. On peut calculer le poids d'un même volume d'air à $t°$ et sous la même pression ; on trouve ainsi, k exprimant le coefficient de dilatation du verre, et a celui de l'air ($a=0,00367$), que ce poids est :

$$P = \frac{1,293\ V(1 + kt)}{(1 + at)} \frac{h'}{0,76}$$

En divisant le poids de la vapeur p, par P, on a la densité cherchée :

Quand la vapeur dont on veut mesurer la densité est celle d'un liquide qui ne bout qu'à une température supérieure à 100°, le procédé de Gay-Lussac exige que le manchon contienne une huile fixe ; mais au-dessus de 200° l'huile se colore, et il devient difficile de lire les graduations de l'éprouvette. Il faut alors avoir recours à la méthode de M. Dumas, qui s'applique à tous les cas.

On prend un ballon de verre (*fig.* 38) de 200 centimètres à 400 centimètres cubes de capacité, et dont le col recourbé à angle droit est effilé en pointe très fine. On le pèse plein d'air à la température ambiante t ; soit P le poids du verre du ballon et celui de l'air qu'il contient.

Fig. 38.

On chauffe l'air du ballon, afin de le dilater, et l'on plonge ensuite la pointe effilée dans le liquide ou le solide préalablement fondu, qu'on veut réduire en vapeur ; la force élastique de l'air du ballon diminuant par le refroidissement, l'action de la pression atmosphérique détermine l'introduction d'une certaine quantité de substance. Alors on porte le ballon fixé entre deux disques de métal maintenus par un support, dans un bain d'eau, d'huile, ou dans un alliage fusible (*fig.* 39), suivant que la température d'ébullition de la substance est plus ou moins élevée.

Fig. 39.

Dès qu'on a atteint une température de 30 à 40 degrés au-dessus du point d'ébullition de la substance, limite à laquelle les vapeurs se comportent en général comme des gaz, on ferme la pointe du ballon au moyen du dard du chalumeau ; on note en ce moment la température du bain, et la pression barométrique. Pour avoir les mains libres en fermant le ballon, on peut se servir du chalumeau représenté par la *figure* 40. Le petit vase a, qui fait l'office d'une

lampe, ne contient que 3 grammes d'huile, et porte un fil flexible muni à son extrémité d'un anneau *b*, dans lequel s'engage la pointe du chalumeau. En courbant légèrement ce fil, on arrive facilement à produire un dard convenable. Le liége *c* sert d'embouchure pour maintenir et régler l'appareil à l'aide des dents (M. Bunsen). On essuie le ballon, on le laisse refroidir, et l'on détermine son poids P′, qui se compose du poids du verre et du poids de la vapeur contenue dans le ballon.

Fig. 40.

Pour connaître le volume du ballon, on en brise la pointe sous le mercure, qui doit s'introduire dans le ballon et le remplir complétement, si tout l'air a été expulsé par la vapeur.

Lorsqu'on a employé un excès de matière, et que l'opération a été conduite avec soin, la quantité d'air restant dans le ballon n'est qu'une fraction de centimètre cube qu'on peut négliger sans commettre d'erreur sensible.

On verse le mercure dans une éprouvette graduée en centimètres cubes ; le nombre de centimètres cubes occupés par le mercure donne la capacité du ballon à la température de l'air ambiant.

Soient donc : t, la température de l'air ;

T, la température de la vapeur ;

V, la capacité du ballon exprimée en fractions de litre à la température t ;

h', la pression atmosphérique.

Supposons en outre qu'il ne reste pas d'air dans le ballon ; on détermine la densité de la substance par les calculs suivants.

Le poids de l'air qui remplissait le ballon quand on a fait la première pesée est :

$$\frac{1^{gr},293\,V h'}{(1+\alpha t)\,0,76} = \pi.$$

Le poids de l'enveloppe de verre est donc $P - \pi$.

Le poids de la vapeur est par conséquent $P' - (P - \pi) = P' - P + \pi$.

Cette vapeur remplissait à T, et sous la pression h', le ballon dont la capacité était devenue par la dilatation :

$$V\left(1 + \frac{T - t}{38700}\right).$$

Pour avoir la densité cherchée, il faut donc diviser ce poids par celui de l'air à la même température et sous la même pression qui remplirait la même capacité.

Ce poids est :

$$\frac{1{,}293\ V\left(1+\frac{T-t}{38700}\right)h'}{(1+\alpha T)\ 0{,}76}$$

Nous appliquerons les calculs précédents à la détermination de la densité de vapeur d'une substance volatile, du sulfure de carbone par exemple.

Données. — Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air, ou $P' - P = 0^{gr},3$. Température de la vapeur $T = 59°$. Température de l'air $t = 12°$. Pression atmosphérique $h' = 0{,}7525$. Air resté dans le ballon, o. Volume de la vapeur, 190 centimètres cubes $= 0^{l},19$. Poids de l'air contenu dans le ballon à 12° :

$$\pi = \frac{1^{gr},293 \times 0{,}19 \times 0{,}7525}{(1 + 12 \times 0{,}00367)0{,}760} = 0^{gr},232984.$$

Poids de la vapeur :

$$P' - P + \pi = 0{,}532984.$$

Poids de l'air contenu dans le ballon à 59° sous la même pression :

$$\frac{1^{gr},293 \times 0{,}19 \times 0{,}7525\left(1+\frac{47}{38700}\right)}{(1 \times 59 \times 0{,}00367)\ 0{,}76} = 0{,}200193.$$

La densité cherchée est :

$$\frac{0{,}532984}{0{,}200193} = 2{,}662.$$

Pendant longtemps on avait reconnu que les densités prises de 30 à 40 degrés au delà du point d'ébullition de la substance donnaient des nombres qui s'accordaient parfaitement avec ceux que la théorie indique; néanmoins quelques anomalies furent signalées plus tard sans qu'on pût en reconnaître la cause. M. Cahours a démontré que ces anomalies n'étaient qu'apparentes, et qu'il était facile de les faire disparaître en effectuant ces déterminations à une température plus haute qu'on ne l'avait fait jusqu'alors : à 100 ou 120 degrés quelquefois au delà du point d'ébullition. A cette limite, toutes les vapeurs se comportent comme des gaz parfaits et donnent alors des résultats comparables.

Pour bien faire comprendre l'influence de la température dans ces déterminations, nous donnerons comme exemple la série des nombres obtenus par M. Cahours pour la densité du perchlorure de phosphore à diverses températures. On verra que l'observation donne pour cette densité des nombres qui décroissent jusqu'à une certaine limite quand on opère à des températures de plus en plus élevées. C'est cette valeur limite qu'il faut atteindre, puisque c'est seulement à partir de cet instant que la vapeur se dilate comme les gaz permanents.

Perchlorure de phosphore.

Température.	Densités observées.	Température.	Densités observées.
182°	5,078	274°	3,840
190	4,985	288	3,67
200	4,851	289	3,69
230	4,302	300	3,654
250	3,991	327	3,656

M. H. Kopp a remarqué que lorsqu'on rapporte le poids atomique d'une substance à l'oxygène = 8, et qu'on considère la densité de l'air = 1, on trouve que le quotient du poids atomique par la densité est égal à un des nombres suivants :

28,88	qui correspond	à une condensation	en 4 volumes.
14,44	id.	id.	2
7,22	id.	id	1

Ces nombres représentent ce que l'on peut appeler les *quotients normaux*.

Si la densité de vapeur d'une substance a été déterminée approximativement, le quotient du poids atomique par cette densité est un nombre très voisin de l'un des quotients normaux. Cette opération indique immédiatement le mode de condensation de la vapeur. Réciproquement, il est toujours facile de calculer la densité de vapeur théorique d'une substance, en divisant son poids atomique par l'un ou l'autre des quotients normaux. Pour l'immense majorité des composés organiques, on trouve la densité de vapeur théorique en divisant le poids atomique par le nombre 28,88. Ainsi, le poids atomique de l'éther acétique C^4H^5O, $C^4H^3O^3$, est 88 ; la densité de la vapeur de ce composé est 3,112. Or, $\frac{88}{3,112} = 28,2$ au lieu de 28,88 de condensation de 4 volumes. On sait que l'atome de l'éther acétique correspond à 4 volumes.

Cette manière de calculer les densités de vapeur offre, selon M. Kopp, plusieurs avantages. Elle n'exige en aucune manière la connaissance des densités de vapeur des éléments qui composent la substance. La formule d'une combinaison n'est prise en considération qu'autant qu'elle sert à calculer son équivalent : celui-ci étant connu, peu importe la nature et le nombre des éléments que renferme la combinaison. La densité de vapeur pourra être calculée indépendamment de ces données.

En général, les densités de vapeur des substances qui ont le même équivalent sont égales, ou se trouvent entre elles dans des rapports très simples ; il paraît donc rationnel de ne considérer que l'équivalent dans le calcul des densités de vapeurs. (M. Malaguti.)

ACIDES ORGANIQUES.

GÉNÉRALITÉS.

Avant d'entreprendre l'étude particulière des acides organiques, nous pensons qu'il est utile de présenter des considérations générales sur leurs principales propriétés, et sur une classe de corps, les *amides*, qui en dérivent par l'action de l'ammoniaque.

Les acides organiques constituent une des classes les plus nombreuses de la chimie ; on les trouve abondamment répandus dans l'organisation végétale. Les chimistes peuvent, au moyen de leurs réactifs, non-seulement en reproduire un certain nombre qui existent dans les végétaux, mais en créer aussi de nouveaux.

La netteté des réactions que ces corps présentent, leur facile production, leur importance industrielle, les placent au premier rang parmi les substances organiques.

S'ils peuvent être souvent comparés aux acides minéraux par leur énergie, leur action sur le tournesol, la constitution de leurs sels, etc., ils s'en écartent par leur composition. En effet, tandis que la plupart des acides minéraux résultent de la combinaison d'un radical avec l'oxygène ou l'hydrogène, les acides organiques sont formés d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et quelquefois d'azote ; il est ordinairement impossible de représenter leur composition par un radical uni à l'oxygène ou à l'hydrogène.

M. Liebig a introduit dans l'étude des acides organiques des considérations théoriques du plus haut intérêt, qui sont venues détruire certaines anomalies que présentait l'histoire de ces composés.

On se rappelle que M. Graham a démontré que l'acide phosphorique anhydre PhO^5 forme trois hydrates :

$$PhO^5,3HO,$$
$$PhO^5,2HO,$$
$$PhO^5,\ HO,$$

qui, dans leurs combinaisons salines, prennent, pour former des sels neutres, autant d'équivalents de base qu'ils contiennent d'équivalents

d'eau. Le premier hydrate a été nommé *acide phosphorique tribasique*, parce qu'il prend 3 équivalents de base pour former un sel neutre; le deuxième a été nommé *bibasique*, parce qu'il en prend 2 équivalents, et le troisième, qui ne se combine jamais qu'avec un seul équivalent de base pour constituer des sels neutres, a été appelé *monobasique*.

En examinant d'une manière générale les propriétés des acides organiques, et surtout la constitution de leurs sels, M. Liebig a reconnu que les acides organiques, comme les hydrates d'acide phosphorique, peuvent être monobasiques, bibasiques et tribasiques.

Dans l'étude d'un acide organique, il est donc important de rechercher s'il est monobasique, bibasique ou tribasique.

L'étude des sels et l'examen de leurs principaux caractères permettent ordinairement de reconnaître dans quelle classe l'acide doit être rangé.

Nous devons dire, du reste, que les caractères sur lesquels on doit s'appuyer pour décider si un acide est monobasique, bibasique ou tribasique, à part quelques exceptions, n'ont pas toujours le degré de certitude qu'on pourrait désirer.

Lorsque nous traiterons de l'acide tartrique, qui est un acide bibasique, et de l'acide citrique, qui est tribasique, nous dirons par quels moyens on peut déterminer le degré de basicité d'un acide organique.

Les acides organiques non azotés sont en général incolores, à l'exception toutefois de certains acides bruns et de quelques corps résineux. Ils sont presque tous solides et cristallisables; on cite cependant quelques acides liquides, tels que les acides formique, acétique, butyrique, valérianique, caproïque, caprique, etc.

Les acides organiques peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau. Il existe un certain rapport entre leur solubilité et le poids de leur équivalent.

Ceux qui ont un équivalent très lourd sont presque toujours insolubles, ou du moins peu solubles dans l'eau. Tels sont les acides gras, les résines, etc.

Ceux qui ont au contraire un équivalent léger sont presque toujours solubles dans l'eau. Nous citerons les acides acétique, formique, tartrique, citrique, lactique, malique, etc.

Un certain nombre d'acides organiques se volatilisent sans altération; d'autres se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Les acides qui se volatilisent sans altération paraissent être tous monobasiques; mais la réciproque n'est pas vraie. Ainsi beaucoup d'acides monobasiques se décomposent lorsqu'on les chauffe.

Tous les acides polybasiques sont fixes et se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

Il paraît exister aussi une certaine relation entre la volatilité d'un acide et la quantité d'oxygène qu'il contient. Ainsi les acides volatils, considérés à l'état anhydre, c'est-à-dire dans les sels, contiennent tous 3 ou 5 équivalents d'oxygène, comme le démontre le tableau suivant.

Tableau des principaux acides volatils.

Acide acétique hydraté	$C^4H^4O^4 = C^4H^3O^3,HO.$
Acide acétique monochloré	$C^4H^3ClO^4 = C^4H^2ClO^3,HO.$
Acide trichloracétique	$C^4HCl^3O^4 = C^4Cl^3O^3,HO.$
Acide sulfacétique	$C^4H^4O^4,2SO^3 = C^4H^2O^2(SO^3)^2,2HO$
Acide acrylique	$C^6H^4O^4 = C^6H^3O^3,HO = C^{12}H^{10}O^8$ (GERHARDT.)
Acide anamyrtique	$C^{35}H^{35}O^4 = C^{35}H^{34}O^3,HO.$
Acide angélique	$C^{10}H^8O^4 = C^{10}H^7O^3,HO.$
Acide benzoïque	$C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^5O^3,HO.$
Acide chlorobenzoïque	$C^{14}H^5ClO^4 = C^{13}H^4ClO^3,HO.$
Acide bichlorobenzoïque	$C^{14}H^4Cl^2O^4 = C^{14}H^3Cl^2O^3,HO.$
Acide trichlorobenzoïque	$C^{14}H^3Cl^3O^4 = C^{14}H^2Cl^3O^3,HO.$
Acide nitrobenzoïque	$C^{14}H^5(AzO^4)O^4 = C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO.$
Acide binitrobenzoïque	$C^{14}H^4(AzO^4)^2O^4 = C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3HO.$
Acide butyrique	$C^8H^8O^4 = C^8H^7O^3,HO.$
Acide butyrique bichloré	$C^8H^6Cl^2O^4 = C^8H^5Cl^2O^3,HO.$
Acide butyrique quadrichloré	$C^8H^4Cl^4O^4 = C^8H^3Cl^4O^3,HO.$
Acide campholique	$C^{20}H^{18}O^4 = C^{20}H^{17}O^3,HO.$
Acide caprique	$C^{20}H^{20}O^4 = C^{20}H^{19}O^3,HO.$
Acide caproïque	$C^{12}H^{12}O^4 = C^{12}H^{11}O^3,HO.$
Acide caprylique	$C^{16}H^{16}O^4 = C^{16}H^{15}O^3,HO.$
Acide cérotique	$C^{54}H^{54}O^4 = C^{54}H^{53}O^3,HO.$
Acide cinnamique	$C^{18}H^8O^4 = C^{18}H^7O^3,HO.$
Acide chlorocinnamique	$C^{18}H^7ClO^4 = C^{18}H^6ClO^3,HO.$
Acide nitrocinnamique	$C^{18}H^7(AzO^4)O^4 = C^{18}H^6(AzO^4)O^3,HO.$
Acide cuminique	$C^{20}H^{12}O^4 = C^{20}H^{11}O^3,HO.$
Acide nitrocuminique	$C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4 = C^{20}H^{10}(AzO^4)O^3,HO.$
Acide binitrocuminique	$C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^4 = C^{20}H^9(AzO^4)^2O^3,HO.$
Acide élaïdique	$C^{36}H^{34}O^4 = C^{36}H^{33}O^3,HO.$
Acide éthalique	$C^{32}H^{32}O^4 = C^{32}H^{31}O^3,HO.$
Acide formique	$C^2H^2O^4 = C^2HO^3,HO.$
Acide fumarique	$C^8H^4O^8 = C^8H^2O^6,2HO.$
Acide laurique	$C^{24}H^{24}O^4 = C^{24}H^{23}O^3,HO.$
Acide margarique	$C^{34}H^{34}O^4 = C^{34}H^{33}O^3,HO.$
Acide métacétique	$C^6H^6O^4 = C^6H^5O^3HO.$
Acide métacétonitrique	$C^6H^5(AzO^4)O^4 = C^6H^4(AzO^4)O^3,HO.$
Acide myristique	$C^{28}H^{28}O^4 = C^{28}H^{27}O^3,HO.$
Acide œnanthylique	$C^{14}H^{14}O^4 = C^{14}H^{13}O^3,HO.$
Acide oléique	$C^{36}H^{34}O^4 = C^{36}H^{33}O^3,HO.$
Acide pélarganique	$C^{18}H^{18}O^4 = C^{18}H^{17}O^3,HO.$
Acide pimélique	$C^7H^6O^4 = C^7H^5O^3,HO = C^{14}H^{12}O^8.$ (GERHARDT.)
Acide salicyleux	$C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^5O^3,HO.$
Acide chlorosalicyleux	$C^{14}H^5ClO^4 = C^{14}H^4ClO^3,HO.$
Acide bromosalicyleux	$C^{14}H^5BrO^4 = C^{14}H^4BrO^3,HO.$
Acide iodosalicyleux	$C^{14}H^5IO^4 = C^{14}H^4IO^3,HO.$

Acide nitrosalicyleux..... $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4} = C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3},HO.$

Acide sébacique..... $C^{10}H^{9}O^{4} = C^{10}H^{8}O^{3},HO = C^{20}H^{18}O^{8}.$ (GERHARDT.)

Acide subérique..... $C^{8}H^{7}O^{4} = C^{8}H^{6}O^{3},HO = C^{16}H^{14}O^{8}.$ (GERHARDT.)

Acide térébenzique..... $C^{14}H^{7}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{3},HO$

Acide toluique..... $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{7}O^{3},HO.$

Acide nitrotoluique..... $C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO.$

Acide valérique..... $C^{10}H^{10}O^{4} = C^{10}H^{9}O^{3},HO.$

Acide chlorovalérisique..... $C^{10}H^{7}Cl^{3}O^{4} = C^{10}H^{6}Cl^{3}O^{3},HO.$

Acide chlorovalérosique..... $C^{10}H^{6}Cl^{4}O^{4} = C^{10}H^{5}Cl^{4}O^{3},HO.$

Acide anisique..... $C^{16}H^{8}O^{6} = C^{16}H^{7}O^{5},HO.$

Acide chloranisique..... $C^{16}H^{7}ClO^{6} = C^{16}H^{6}ClO^{5},HO.$

Acide bromanisique..... $C^{16}H^{7}BrO^{6} = C^{16}H^{6}BrO^{5},HO.$

Acide nitranisique..... $C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{6} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5},HO.$

Acide ampélique..... $C^{14}H^{6}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{5},HO.$

Acide benzilique..... $C^{28}H^{12}O^{6} = C^{28}H^{11}O^{5},HO.$

Acide coumarique..... $C^{18}H^{8}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{5},HO.$

Acide gaulthérique..... $C^{16}H^{8}O^{6} = C^{16}H^{7}O^{5},HO.$

Acide gaulthérique chloré..... $C^{16}H^{7}ClO^{6} = C^{16}H^{6}ClO^{5},HO.$

Acide gaulthérique bichloré..... $C^{16}H^{6}Cl^{2}O^{6} = C^{16}H^{5}Cl^{2}O^{5},HO.$

Acide gaulthérique bromé..... $C^{16}H^{7}BrO^{6} = C^{16}H^{6}BrO^{5},HO.$

Acide gaulthérique bibromé..... $C^{16}H^{6}Br^{2}O^{6} = C^{16}H^{5}Br^{2}O^{5},HO.$

Acide gaulthérique nitré..... $C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{6} = C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5},HO.$

Acide gaulthérique binitré..... $C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{6} = C^{16}H^{5}(AzO^{4})^{2}O^{5},HO.$

Acide gaulthérique trinitré..... $C^{16}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{6} = C^{16}H^{4}(AzO^{4})^{3}O^{5},HO.$

Acide pyroméconique..... $C^{10}H^{4}O^{6} = C^{10}H^{3}O^{5},HO.$

Acide pyruvique..... $C^{6}H^{4}O^{6} = C^{6}H^{3}O^{5},HO.$

Acide salicylique..... $C^{14}H^{6}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{5},HO.$

Acide chlorosalicylique..... $C^{14}H^{5}ClO^{6} = C^{14}H^{4}ClO^{5},HO.$

Acide bichlorosalicylique..... $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{6} = C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{5},HO.$

Acide bromosalicylique..... $C^{14}H^{5}BrO^{6} = C^{14}H^{4}BrO^{5},HO.$

Acide bibromosalicylique..... $C^{14}H^{4}Br^{2}O^{6} = C^{14}H^{3}Br^{2}O^{5},HO.$

Acide nitrosalicyliqué..... $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{6} = C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{5},HO$

Acide binitrosalicylique..... $C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{6} = C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{5},HO.$

Les acides polybasiques que l'on soumet à la distillation donnent naissance à des acides pyrogénés qui ne diffèrent de l'acide primitif que par de l'eau ou de l'acide carbonique (PELOUZE). Exemples :

$$\underbrace{C^{8}H^{4}O^{8},2HO}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^{8}H^{2}O^{6},2HO}_{\text{Acide maléique.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{8}O^{14},2HO}_{\text{Acide mucique.}} = \underbrace{C^{10}H^{3}O^{5},HO}_{\text{Acide pyromucique.}} + 2CO^{2} + 6HO$$

$$\underbrace{C^{16}HO^{11},3HO}_{\text{Acide méconique.}} = \underbrace{C^{12}H^{2}O^{8},2HO}_{\text{Acide coménique.}} + 2CO^{2}.$$

$$\underbrace{C^{14}HO^{11},3HO}_{\text{Acide méconique.}} = \underbrace{C^{10}H^{3}O^{5},HO}_{\substack{\text{Acide pyroméconique isomérique avec l'acide pyromucique.}}} + 4CO^{2}.$$

$$\underbrace{C^{8}H^{4}O^{10},2HO}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{C^{6}H^{3}O^{5},HO}_{\text{Acide pyruvique.}} + 2CO^{2} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{5}O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} = \underbrace{C^{12}H^{3}O^{9},3HO}_{\text{Acide aconitique.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{5}O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} = \underbrace{C^{10}H^{4}O^{6},2HO}_{\text{Acide itaconique.}} + 2CO^{2} + 2HO.$$

Voici un tableau qui représente la composition des principaux acides pyrogénés.

Acides pyrogénés dérivés de l'acide citrique $C^{12}H^{5}O^{11},3HO$.

Acide aconitique	$C^{12}H^{6}O^{12} = C^{12}H^{3}O^{9},3HO$.
Acide citraconique hydraté	$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6},2HO$.
Acide citraconique anhydre	$C^{10}H^{4}O^{6}$.
Acide itaconique	$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6},2HO$.

Acides pyrogénés dérivés de l'acide gallique $C^{14}H^{6}O^{10} = C^{14}H^{3}O^{7},3HO$.

Acide pyrogallique	$C^{12}H^{6}O^{6}$.
Acide métagallique	$C^{12}H^{4}O^{4} = C^{12}H^{3}O^{3},HO$.

Acides pyrogénés dérivés de l'acide lactique $C^{6}H^{6}O^{6} = C^{6}H^{5}O^{5},HO$.

Acide lactique anhydre	$C^{6}H^{5}O^{5}$.
Lactide	$C^{6}H^{4}O^{4}$.

Acides pyrogénés dérivés de l'acide malique $C^{8}H^{6}O^{10} = C^{8}H^{4}O^{8},2HO$.

Acide maléique	$C^{8}H^{4}O^{8} = C^{8}H^{2}O^{6},2HO$.
Acide paramaléique (acide fumarique)	$C^{8}H^{4}O^{8} = C^{8}H^{2}O^{6},2HO$.

Acides pyrogénés dérivés de l'acide méconique $C^{14}HO^{11},3HO$.

Acide coménique	$C^{12}H^{2}O^{8},2HO$.
Acide paracoménique	$C^{12}H^{2}O^{8},2HO$
Acide pyroméconique	$C^{10}H^{3}O^{5},HO$.

Acides pyrogénés dérivés de l'acide tartrique et de l'acide paratartrique.

1° Acide tartrique hydraté $C^{8}H^{4}O^{10},2HO$.

Acide tartralique	$C^{8}H^{4}O^{10},1\frac{1}{2}HO$.
Acide tartrélique	$C^{8}H^{4}O^{10},HO$.

Acide tartrique anhydre ..... $C^8H^4O^{10}$.
Acide pyrotartrique..... $C^{10}H^6O^6,2HO$.
Acide pyruvique..... $C^6H^3O^5,HO$.

2° Acide paratartrique hydraté $C^8H^4O^{10},2HO$.

Acide paratartralique..... $C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$.
Acide paratartrélique..... $C^8H^4O^{10},HO$.
Acide paratartrique anhydre..... $C^8H^4O^{10}$.

Acide pyrogéné dérivé de l'acide phtalique hydraté $C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^4O^6,2HO$.

Acide phtalique anhydre..... $C^{16}H^4O^6$.

Les acides pyrogénés une fois formés ne peuvent plus reproduire les acides qui leur ont donné naissance ; mais il arrive quelquefois qu'un acide organique, avant de produire des corps pyrogénés, se déshydrate complétement et se transforme en un acide anhydre.

ACTION DES RÉACTIFS SUR LES ACIDES ORGANIQUES.

Chlore, brôme, iode. — Ces réactifs attaquent un certain nombre d'acides organiques, et produisent des acides chlorés, bromés ou iodés par substitution.

La basicité des acides ainsi obtenus est la même que celle des acides dont ils dérivent. Le chlore qu'ils contiennent n'est pas précipité par l'azotate d'argent ; pour reconnaître sa présence, il faut décomposer ces acides en présence de la chaux, qui retient le chlore à l'état de chlorure de calcium.

En traitant les acides chlorés par le potassium ou le zinc, on régénère les acides dont ils dérivent. (M. MELSENS. M. KOLBE.)

Acide azotique. — L'acide azotique décompose la plupart des acides organiques, produit de l'eau, de l'acide carbonique, des acides plus oxygénés que l'acide primitif, et ordinairement de l'acide oxalique.

Dans un grand nombre de cas, en soumettant un acide organique à l'action de l'acide azotique, on obtient des acides azotés par substitution, l'hydrogène se trouvant remplacé par de l'acide hypo-azotique.

Les acides nitrés, comme les acides chlorés, possèdent la même basicité que celle des acides dont ils dérivent. Ces acides sont souvent jaunes ; ils détonent ou fusent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur ; chauffés avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ils dégagent des vapeurs rutilantes.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique chauffé avec les acides organiques détermine souvent leur décomposition en s'emparant d'une partie de leur eau.

L'acide sulfurique s'unit à des substances organiques très diverses, telles

que les acides organiques, le ligneux, l'amidon, les sucres, les huiles essentielles, les carbures d'hydrogène, etc.; en éliminant 1 équivalent d'eau et en produisant des acides doubles, dans lesquels les propriétés génériques de l'acide sulfurique et de la matière organique qui lui est unie se trouvent complétement masquées.

On a proposé de donner à ces acides doubles le nom d'*acides copulés*, et celui de *copule* à la substance qui s'unit à l'acide sulfurique sans cependant le saturer.

De l'examen général des propriétés des acides copulés formés par la combinaison de l'acide sulfurique ou de tout autre acide avec un corps neutre ou un acide, il résulte que la capacité de saturation d'un acide copulé n'est jamais la même que celle des deux corps qui le composent, et qu'elle se trouve soumise à la loi suivante :

La capacité de saturation d'un acide copulé est toujours moindre d'une unité que la somme des capacités appartenant aux deux corps qui se sont accouplés.

Ainsi, l'accouplement d'un acide bibasique avec un corps neutre produit un acide copulé monobasique.

L'accouplement d'un acide bibasique avec un acide monobasique produit un acide copulé bibasique.

L'accouplement de deux acides bibasiques produit un acide copulé tribasique. (GERHARDT.)

Les acides sulfo-copulés se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur; on trouve toujours de l'acide sulfureux dans les produits de la décomposition.

Nous donnons ici le tableau des principaux acides chlorés, bromés, iodés, nitrés et sulfo-copulés :

Acides chlorés.

Acide acétique monochloré	$C^4H^2ClO^3,HO$.
Acide trichloracétique	$C^4Cl^3O^3,HO$.
Acide chlorobenzoïque	$C^{14}H^4ClO^3,HO$.
Acide bichlorobenzoïque	$C^{14}H^3Cl^2O^3,HO$.
Acide trichlorobenzoïque	$C^{14}H^2Cl^3O^3,HO$.
Acide butyrique bichloré	$C^8H^5Cl^2O^3,HO$.
Acide butyrique quadrichloré	$C^8H^3Cl^4O^3,HO$.
Acide chlorocinnamique	$C^{18}H^6ClO^3,HO$.
Acide chlorosalicyleux	$C^{14}H^4ClO^3,HO$.
Acide chlorovalérisique	$C^{10}H^6Cl^3O^3,HO$.
Acide chlorovalérosique	$C^{10}H^5Cl^4O^3,HO$.
Acide chloranisique	$C^{16}H^6ClO^5,HO$.
Acide gaulthérique chloré	$C^{16}H^6ClO^5,HO$.
Acide gaulthérique bichloré	$C^{16}H^5Cl^2O^5,HO$.
Acide chlorosalicylique	$C^{14}H^4ClO^5HO$.
Acide bichlorosalicylique	$C^{14}H^3Cl^2O^5,HO$.

Acides bromés et iodés.

Acide bromosalicyleux	$C^{14}H^{4}BrO^{3},HO$.
Acide bromanisique	$C^{16}H^{6}BrO^{5},HO$.
Acide gaulthérique bromé	$C^{16}H^{6}BrO^{5},HO$.
Acide gaulthérique bibromé	$C^{16}H^{5}Br^{2}O^{5},HO$.
Acide bromosalicylique	$C^{14}H^{4}BrO^{5},HO$.
Acide bibromosalicylique	$C^{14}H^{3}Br^{2}O^{5},HO$.
Acide iodosalicyleux	$C^{14}H^{4}IO^{3},HO$.

Acides nitrés.

Acide nitrobenzoïque	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{3},HO$.
Acide binitrobenzoïque	$C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3},HO$.
Acide nitrocinnamique	$C^{18}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO$.
Acide nitrocuminique	$C^{20}H^{10}(AzO^{4})O^{3},HO$.
Acide binitrocuminique	$C^{20}H^{9}(AzO^{4})^{2}O^{3},HO$.
Acide métacétonitrique	$C^{6}H^{4}(AzO^{4})O^{3},HO$.
Acide nitrosalicyleux	$C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3},HO$.
Acide nitrotoluïque	$C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO$.
Acide nitranisique	$C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5},HO$.
Acide gaulthérique nitré	$C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5},HO$.
Acide gaulthérique binitré	$C^{16}H^{5}(AzO^{4})^{2}O^{5},HO$.
Acide gaulthérique trinitré	$C^{16}H^{4}(AzO^{4})^{3}O^{5},HO$.
Acide nitrosalycilique	$C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{5},HO$.
Acide binitrosalycilique	$C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{5},HO$.
Acide nitrophénique	$C^{12}H^{4}(AzO^{4})O,HO$.
Acide binitrophénique	$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}O,HO$.
Acide trinitrophénique	$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,HO$.

Acides sulfo-copulés.

Acide sulfacétique	$C^{4}H^{4}S^{2}O^{16} = C^{4}H^{2}O^{2},2(SO^{3}),2HO$.
Acide sulfobenzoïque	$C^{14}H^{6}S^{2}O^{16} = C^{14}H^{4}O^{2},2(SO^{3}),2HO$.
Acide sulfocinnamique	$C^{18}H^{8}S^{2}O^{10} = C^{18}H^{7}O^{3},2(SO^{3}),HO$.
Acide sulfophénique	$C^{12}H^{6}S^{2}O^{8} = C^{12}H^{5}O,2(SO^{3}),HO$.
Acide sulfosuccinique	$C^{8}H^{6}S^{2}O^{14} = C^{8}H^{5}O^{3},2(SO^{3}),3HO$.
Acide sulfomannitique	$C^{12}H^{14}S^{6}O^{36} = C^{12}H^{11}O^{9},6(SO^{3}),3HO$.
Acide sulfoanisolique	$C^{14}H^{8}S^{2}O^{8} = C^{14}H^{7}O,(2SO^{3}),HO$.
Acide sulfopurpurique	$C^{32}H^{10}Az^{2}S^{2}O^{10} = C^{32}H^{10}Az^{2}O^{4},2(SO^{3})$.
Acide sulfindigotique	$C^{16}H^{5}AzS^{2}O^{8} = C^{16}H^{5}AzO^{2},(2SO^{3})$
Acide sulfobenzidique	$C^{12}H^{6}S^{2}O^{6} = C^{12}H^{6},2(SO^{3})$.
Acide sulfonaphtalique	$C^{20}H^{8}S^{2}O^{6} = C^{20}H^{8},2(SO^{3})$.

L'hydrate de potasse en fusion transforme plusieurs acides organiques

en acide acétique et en acide oxalique, et détermine quelquefois un dégagement d'hydrogène :

$$\underbrace{C^8H^4O^{10},2HO}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{2(C^2O^3,HO)}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO.}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{C^8H^4O^8,2HO}_{\text{Acide malique.}} + 2HO = 2(C^2O^3,HO) + C^4H^3O^3,HO + H^2$$

$$\underbrace{C^{12}H^5O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} + 2HO = 2(C^2O^3,HO) + 2(C^4H^3O^3,HO).$$

$$\underbrace{C^{12}H^8O^{14},2HO}_{\text{Acide mucique.}} = 2(C^2O^3,HO) + 2(C^4H^3O^3,HO).$$

Les acides organiques volatils se décomposent en général d'une manière très nette lorsqu'on les distille avec de la chaux ou de la baryte; il se forme de l'acide carbonique qui reste combiné avec ces bases, et il se dégage des carbures d'hydrogène, des essences oxygénées ou de l'acétone et autres corps analogues :

$$\underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^2H^4}_{\text{Gaz des marais.}} + 2CO^2.$$

$$\underbrace{2(CaO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2.}_{\text{Acétone.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + 2CO^2.$$

$$\underbrace{2(CaO,C^{14}H^5O^3)}_{\text{Benzoate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{26}H^{10}O^2.}_{\text{Benzone.}}$$

$$\underbrace{C^{18}H^7O^3,HO}_{\text{Acide cinnamique.}} = \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Cinnamène.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Acide cuminique.}} = \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,HO}_{\text{Acide salicylique.}} = \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénol.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{C^{16}H^7O^5,HO}_{\text{Acide anisique.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}} + 2CO^2$$

$$\underbrace{2(CaO,C^8H^7O^3)}_{\text{Butyrate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{14}H^{14}O^2.}_{\text{Butyrone.}}$$

$$\underbrace{2(CaO,C^{10}H^9O^3)}_{\text{Valérate de chaux.}} = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{18}H^{18}O^2.}_{\text{Valérone.}}$$

Lorsqu'on fait passer à travers un tube chauffé au rouge les vapeurs

des acides volatils, on leur fait éprouver des décompositions semblables à celles dont nous venons de parler.

On a vu, dans le tableau précédent, que 2 équivalents d'acétate de chaux, soumis à la distillation, se décomposent en 2 équivalents de carbonate de chaux et en un corps volatil $C^6H^6O^2$ qui a été nommé *acétone*.

En examinant la distillation d'un certain nombre de sels de chaux, tels que les benzoates, les valérates, les butyrates, les margarates, les stéarates, etc., on est parvenu à produire une série de corps qui prennent naissance dans les mêmes conditions que l'acétone, et qui diffèrent de l'acide existant dans le sel de chaux par 1 équivalent d'acide carbonique : ces corps ont reçu le nom générique d'*acétones*.

Les principales acétones sont :

Acétone	$C^6H^6O^2$.	Laurone	$C^{46}H^{46}O^2$.
Benzone	$C^{26}H^{10}O^2$.	Margarone	$C^{66}H^{66}O^2$.
Butyrone	$C^{14}H^{14}O^2$.	Métacétone	$C^{12}H^{10}O^2$.
Caprone	$C^{22}H^{22}O^2$.	Myristone	$C^{54}H^{54}O^2$.
Camphotone	$C^{38}H^{34}O^2$.	Palmitone	$C^{62}H^{62}O^2$.
Euxanthone	$C^{40}H^{12}O^{12}$.	Pélargone	$C^{34}H^{34}O^2$.
Chloreuxanthone	$C^{40}H^9ClO^{12}$.	Propione	$C^{10}H^{10}O^2$.
Bromeuxanthone	$C^{40}H^9Br^3O^{12}$.	Subérone	$C^{14}H^{12}O^2$.
Lactone	$C^{10}H^8O^4$.	Valérone	$C^{18}H^{18}O^2$.

En distillant un mélange à équivalents égaux d'acétate et de valérianate de chaux, on obtient une acétone dont la composition est intermédiaire entre celle de l'acétone et de la valérone :

$C^{12}H^{12}O^2$ (M. Williamson).

Les acétones constituent des corps liquides ou solides qui, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, se volatilisent sans se décomposer.

Traitées par le chlore, l'acide azotique, elles donnent des acétones chlorées ou nitrées :

Acétone quintichlorée	$C^6HCl^5O^2$.
Benzone binitrée	$C^{26}H^8(Az^2O^4)O^2$.

L'histoire des acétones est encore très incomplète. On a proposé de les considérer comme des aldéhydes dans lesquels 1 équivalent d'hydrogène se trouverait remplacé par 1 équivalent d'un carbure d'hydrogène radical d'alcool. Ainsi, l'acétone représente l'aldéhyde vinique dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de méthyle :

$C^4H^3(C^2H^3)O^2$.

Il existe, en effet, de grandes relations entre les propriétés chimiques des acétones et des aldéhydes.

CHLORURES, BROMURES, IODURES ET CYANURES D'ACIDES.

Chlorures. — Ces composés sont liquides, volatils; ils répandent des vapeurs blanches quand on les met en contact avec l'air humide. L'eau les décompose; les produits de cette double décomposition consistent en acide chlorhydrique et en acides organiques hydratés :

$$\underbrace{C^4H^3O^2Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + 2HO = HCl + \underbrace{C^4H^3O^3,HO.}_{\text{Acide acétique hydraté.}}$$

Ils transforment les alcools en éthers composés :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = HCl + \underbrace{C^4H^5O,C^{14}H^5O^3.}_{\text{Éther benzoïque.}}$$

En agissant sur les sels des acides organiques, ils donnent un chlorure métallique et un acide anhydre simple ou double, suivant qu'on les fait agir sur les sels des acides correspondants, ou sur les sels d'autres acides :

$$\underbrace{C^{18}H^7O^2Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de cinnamyle.}}} + \underbrace{NaO,C^{18}H^7O^3}_{\substack{\text{Cinnamate}\\ \text{de soude.}}} = NaCl + \underbrace{2(C^{18}H^7O^3)}_{\substack{\text{Acide cinnamique}\\ \text{anhydre.}}}.$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de benzoïle.}}} + \underbrace{NaO,C^{18}H^7O^3}_{\substack{\text{Cinnamate}\\ \text{de soude.}}} = NaCl + \underbrace{C^{18}H^7O^3,C^{14}H^5O^3.}_{\substack{\text{Acide cinnamobenzoïque}\\ \text{anhydre.}}}$$

(GERHARDT.)

On obtient les chlorures d'acides en faisant agir les chlorures ou l'oxychlorure de phosphore sur les acides organiques ou sur leurs sels.

Bromures, iodures, cyanures. — Ils se comportent avec les réactifs comme les chlorures d'acides.

On les obtient par double décomposition, en traitant différents bromures, iodures et cyanures métalliques par les chlorures d'acides.

On a encore obtenu des bromures d'acides par la réaction du perbromure de phosphore sur les acides hydratés.

Principaux chlorures, bromures, iodures et cyanures d'acides.

Chlorure d'acétyle	$C^4H^3O^2Cl$.
Chlorure d'anisyle	$C^{16}H^7O^4Cl$
Chlorure de benzyle	$C^{28}H^{14}O^4C$
Chlorure de benzoïle	$C^{14}H^5O^2Cl$
Chlorure de butyryle	$C^8H^7O^2Cl$.
Chlorure de cinnamyle	$C^{18}H^7O^2Cl$
Chlorure de cumyle	$C^{20}H^{11}O^2C$
Chlorure de pélargyle	$C^{18}H^{15}O^2C$
Chlorure de salicyle	$C^{14}H^5O^4Cl$

Chlorure de succinyle	$C^8H^4O^4Cl^2$.
Chlorure de valéryle	$C^{10}H^9O^2Cl$.
Bromure d'acétyle	$C^4H^3O^2Br$.
Bromure d'anisyle	$C^{16}H^7O^4Br$.
Bromure de benzoïle	$C^{14}H^5O^2Br$
Bromure de cumyle	$C^{20}H^{11}O^2Br$.
Iodure d'acétyle	$C^4H^3O^2I$.
Iodure de benzoïle	$C^{14}H^5O^2I$.
Cyanure de benzoïle	$C^{14}H^5O^2Cy$.
Cyanure de cinnamyle	$C^{18}H^7O^2Cy$.

Le perchlorure de phosphore, en réagissant sur les acides chlorés, bromés, iodés et nitrés, ainsi que sur les acides copulés, donne les chlorures de ces acides. On peut encore obtenir ces chlorures, en traitant les sels de ces acides par l'oxychlorure de phosphore.

Chlorure de trichloracétyle	$C^4Cl^3O^2Cl$.
Chlorure de chlorobenzoïle	$C^{14}H^4ClO^2Cl$.
Chlorure de nitrobenzoïle	$C^{14}H^4(AzO^4)O^2Cl$

ACIDES ANHYDRES OU ANHYDRIDES.

On est parvenu à isoler plusieurs acides anhydres en faisant agir sur les sels des acides organiques monobasiques, les chlorures d'acides correspondants :

$$\underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^3O^2Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = KCl + \underbrace{2(C^4H^3O^3)}_{\text{Acide acétique anhydre.}}$$

$$\underbrace{KO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} = KCl + \underbrace{2(C^{14}H^5O^3)}_{\text{Acide benzoïque anhydre.}}$$

On obtient encore les anhydrides en faisant agir les chlorures ou l'oxychlorure de phosphore sur les sels acides monobasiques. Ainsi, l'oxychlorure de phosphore, en réagissant sur l'acétate de potasse, donne du phosphate de potasse et du chlorure d'acétyle :

$$3(KO,C^4H^3O^3) + PhO^3Cl^3 = (KO)^3,PhO^5 + 3(C^4H^3O^3Cl).$$

Mais le chlorure d'acétyle ainsi formé, se trouvant en présence d'un excès d'acétate de potasse, il s'opère une double décomposition dont les produits sont du chlorure de potassium et de l'acide acétique anhydre, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Les anhydrides des acides polybasiques s'obtiennent en soumettant ces acides à l'action de la chaleur ou en les traitant par un corps avide d'eau, tel que l'acide phosphorique anhydre.

Les anhydrides sont liquides ou solides ; soumis à l'action de la cha-

leur, ils se volatilisent généralement sans se décomposer ; ils sont solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Mis en contact avec l'eau, ils reproduisent des acides hydratés. Mais, en se combinant ainsi avec l'eau, les acides anhydrides des acides polybasiques ne reprennent pas immédiatement leur maximum d'eau et peuvent former une série d'hydrates intermédiaires qui constituent autant d'acides particuliers, possédant chacun des capacités de saturation spéciales, et rappelant, par leurs propriétés générales, les caractères des hydrates de l'acide phosphorique. Les acides tartrique et paratartrique anhydres présentent des exemples remarquables de ces hydratations successives. (FREMY.)

Principaux anhydrides.

Anhydride acétique	$C^4H^3O^3$.
Anhydride angélique	$C^{10}H^7O^3$.
Anhydride benzoïque	$C^{14}H^5O^3$.
Anhydride nitrobenzoïque	$C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.
Anhydride butyrique	$C^8H^7O^3$.
Anhydride caproïque	$C^{12}H^{11}O^3$.
Anhydride caprylique	$C^{16}H^{15}O^3$.
Anhydride cinnamique	$C^{18}H^7O^3$.
Anhydride nitrocinnamique	$C^{18}H^6(AzO^4)O^3$.
Anhydride cuminique	$C^{20}H^{11}O^3$.
Anhydride myristique	$C^{28}H^{27}O^3$.
Anhydride œnanthylique	$C^{14}H^{13}O^3$.
Anhydride pélargonique	$C^{18}H^{17}O^3$.
Anhydride salicylique	$C^{14}H^5O^5$.
Anhydride valérique	$C^{10}H^9O^3$.
Anhydride camphorique	$C^{20}H^{14}O^6$.
Anhydride lactique	$C^6H^5O^5$.
Anhydride phtalique	$C^{16}H^4O^6$.
Anhydride citraconique	$C^{10}H^4O^6$
Anhydride tartrique	$C^8H^4O^{10}$.

Les anhydrides se combinent entre eux et forment une série d'anhydrides doubles que l'on obtient en traitant le sel d'un acide organique par le chlorure d'un autre acide.

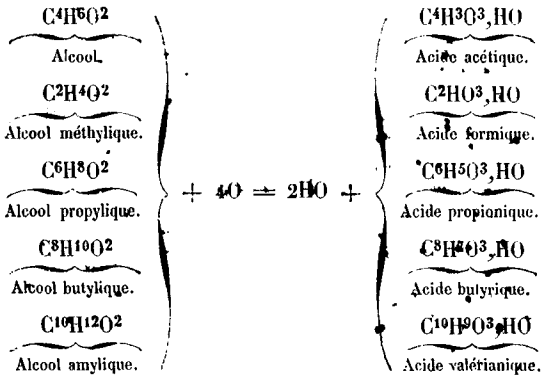
Les anhydrides doubles se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, et donnent deux anhydrides simples. Mis en présence de l'eau, ils régénèrent deux acides hydratés.

Anhydrides doubles.

Anhydride acétobenzoïque	$C^4H^3O^3, C^{14}H^5O^3$.
Anhydride acétosalicylique	$C^4H^3O^3, C^{14}H^5O^5$.
Anhydride angéloacétique	$C^{10}H^7O^3, C^4H^3O^3$.

Anhydride angélobenzoïque..... $C^{10}H^{7}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.
Anhydride benzocuminique..... $C^{14}H^{5}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}$.
Anhydride benzosalicylique..... $C^{14}H^{5}O^{3},C^{14}H^{5}O^{5}$.
Anhydride benzonitrobenzoïque..... $C^{14}H^{5}O^{3},C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3}$.
Anhydride cinnamobenzoïque..... $C^{18}H^{7}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.
Anhydride cuminoœnanthylique..... $C^{20}H^{11}O^{3},C^{14}H^{13}O^{3}$.
Anhydride myristobenzoïque..... $C^{28}H^{27}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.
Anhydride œnanthylobenzoïque..... $C^{14}H^{13}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$
Anhydride pélargobenzoïque..... $C^{18}H^{17}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.
Anhydride valérobenzoïque..... $C^{10}H^{9}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

Les alcools, soumis à l'action des corps oxydants, fournissent des acides qui ne diffèrent des alcools que par 2 équivalents d'hydrogène en moins et 2 équivalents d'oxygène en plus. Exemples :



La transformation des alcools en acides se produit directement en mettant leur vapeur en contact avec l'oxygène en présence du noir de platine :

$$C^{4}H^{6}O^{2} + 4O = 2HO + C^{4}H^{3}O^{3},HO,$$

ou bien en faisant passer leurs vapeurs sur de la potasse hydratée chauffée au rouge sombre :

$$C^{10}H^{12}O^{2} + KO,HO = KO,C^{10}H^{9}O^{3} + 4H.$$

Mode de production des acides organiques.

Les réactifs que l'on emploie le plus souvent pour produire les acides organiques sont les agents d'oxydation, tels que l'acide azotique, l'acide chromique, l'acide plombique, le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'hydrate de potasse, le chlore, etc.

L'acide azotique concentré et le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique sont des agents énergiques, et produisent des acides

dont la composition s'éloigne ordinairement beaucoup de celle des corps organiques que l'on a soumis à leur action : c'est sous l'influence de ces réactifs que se forment l'acide oxalique et l'acide formique, c'est-à-dire des acides qui représentent les derniers termes d'oxydation des molécules organiques.

Lorsqu'on veut produire des oxydations très faibles, on doit employer l'acide plombique et l'acide azotique en présence d'une grande quantité d'eau.

L'hydrate de potasse doit être considéré aussi comme un agent d'oxydation peu énergique et qui produit des acides présentant en général des relations de composition simples avec les corps qui les ont produits. Ainsi, l'hydrate de potasse oxyde un grand nombre d'huiles essentielles sans brûler leur carbone; il produit les acides benzoïque, cinnamique, valérianique, cuminique, etc.

La potasse en dissolution dans l'eau est employée souvent pour produire des acides qui dérivent d'un autre corps organique, soit par oxydation, soit par dédoublement : c'est ainsi que se forment les acides gras qui proviennent du dédoublement des corps gras neutres, sous l'influence de la potasse.

Les fermentations donnent naissance également à des acides organiques : les acides acétique, lactique, tannique, pectique, butyrique, se produisent sous l'influence des ferments.

Les acides organiques s'engendrent encore par l'action de la chaleur. C'est ainsi que se forment les acides pyrogénés : l'acide acétique se forme dans la distillation de presque tous les corps neutres et de plusieurs acides organiques.

Les acides azotés peuvent être produits par différentes méthodes : 1° en soumettant des corps organiques à l'influence de l'acide azotique, ou mieux d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique; 2° en faisant agir de l'ammoniaque sur des corps organiques, ou bien en décomposant des sels ammoniacaux; 3° en traitant par la potasse certaines matières neutres azotées.

Les acides azotés qui dérivent d'un composé ammoniacal se rapprochent beaucoup par leurs caractères des acides azotés que l'on trouve dans l'organisation animale ou végétale; leurs sels ne détonent pas sous l'influence de la chaleur; lorsqu'on les fait bouillir avec de la potasse, ils dégagent facilement de l'ammoniaque.

GÉNÉRALITÉS SUR LES AMIDES.

En étudiant la distillation de l'oxalate d'ammoniaque, M. Dumas découvrit, en 1830, une nouvelle substance, l'*oxamide*, qui ne différait du sel ammoniacal que par 2 équivalents d'eau : voyant que l'oxamide pouvait, dans plusieurs circonstances, reprendre les 2 équivalents d'eau que la chaleur lui avait fait perdre en reconstituant de l'oxalate d'ammoniaque, M. Dumas pensa, dès cette époque, que plusieurs sels ammoniacaux pourraient donner naissance à des corps comparables à l'oxamide, et il proposa de considérer cette substance comme le type d'une famille de corps auxquels il donna le nom d'*amides :* ces prévisions se sont réalisées, et la classe des amides tend chaque jour à s'augmenter à mesure que l'on étudie mieux les propriétés des sels ammoniacaux.

*On donne le nom d'*AMIDE *à tout corps azoté neutre, acide ou basique, qui diffère d'un sel ammoniacal par les éléments de l'eau, et qui régénère un sel ammoniacal lorsqu'on le soumet à des influences qui déterminent la fixation des éléments de l'eau.*

AMIDES NEUTRES.

Les amides neutres sont appelées simplement *amides*. On les prépare par différentes méthodes :

1° Par la distillation des sels ammoniacaux. C'est ainsi que M. Dumas a préparé l'oxamide :

$$\underbrace{AzH^3,HO,C^2O^3}_{\text{Oxalate d'ammoniaque.}} = 2HO + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}.$$

2° Par l'action de l'ammoniaque liquide sur les éthers ; il se forme alors de l'alcool et une amide :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} \quad \text{(M. Liebig.)}$$

On voit que, dans cette réaction, 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque se combine avec 1 équivalent d'oxygène de l'acide oxalique, pour former de l'eau qui s'unit à l'éther C^4H^5O contenu dans l'éther oxalique, et donne naissance à de l'alcool $C^4H^6O^2$.

Ce mode de production des amides est beaucoup plus facile que celui qui repose sur la distillation des sels ammoniacaux ; il est d'ailleurs d'une application générale, et permet en quelque sorte de calculer la quantité

d'amide qui doit se produire; tandis que dans la distillation d'un sel ammoniacal, il est impossible d'empêcher la formation de produits secondaires (cyanogène, carbonate d'ammoniaque, etc.) qui entraînent nécessairement une perte de produits.

Pour obtenir une amide par la seconde méthode, il suffit de mettre de l'ammoniaque liquide en contact avec un éther composé. L'amide se forme quelquefois instantanément : par exemple, l'oxamide, la mucamide; quelquefois la réaction ne se manifeste qu'au bout de quelques minutes : la chloracétamide, par exemple; d'autres fois, le contact doit être prolongé pendant plusieurs heures : tel est le cas de l'acétamide; il peut arriver enfin que la réaction soit d'une grande lenteur et qu'elle exige plusieurs mois, comme pour la margaramide.

On peut faciliter la production de certaines amides en introduisant le mélange d'éther et d'ammoniaque dans des tubes que l'on ferme des deux bouts à la lampe et que l'on expose pendant quelques jours à une température de 100°. C'est ainsi qu'on a pu préparer plusieurs amides, et notamment la benzamide, qui, par le procédé ordinaire, exige plusieurs mois pour se produire. (MM. Dumas, Malaguti et Leblanc.)

3° On peut encore obtenir des amides neutres en soumettant à l'action du gaz ammoniac certains acides anhydres provenant de la déshydratation d'un acide organique. On a préparé par cette méthode la lactamide $C^6H^5O^4,AzH^2$, en faisant passer du gaz ammoniac sur la lactide $C^6H^4O^4$.

4° On obtient quelquefois des amides en traitant les chlorures d'acides par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque. Ainsi la benzamide prend naissance dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de benzoïle :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^2,AzH^2}_{\text{Benzamide.}}.$$

5° Il peut arriver que les amides résultent du dédoublement d'un corps azoté. On a obtenu la benzamide en traitant l'acide hippurique par l'acide plombique.

Les amides sont en général peu solubles dans l'eau froide. On cite cependant quelques amides, telles que l'acétamide, la métacétamide, qui sont très solubles et même déliquescentes. Leur saveur est quelquefois légèrement sucrée. Presque toutes les amides sont fusibles, plusieurs sont volatiles. Le plus grand nombre des amides sont décomposées par une température élevée, et donnent du cyanogène et du paracyanogène.

(M. Malaguti.)

Les amides se transforment en sels ammoniacaux par une longue ébullition avec de l'eau. Cette transformation devient plus rapide lorsqu'on dépasse une température de 100°.

Les alcalis employés à froid n'exercent pas d'action immédiate sur les amides; mais, par un contact prolongé, ils déterminent leur transforma-

tion en sels ammoniacaux. Si l'alcali employé est de l'ammoniaque, on obtient un sel ammoniacal par la décomposition de l'amide; mais si l'alcali agissant est de la potasse ou de la soude, le sel ammoniacal est décomposé à mesure qu'il se forme, l'ammoniaque est mise en liberté, et l'on obtient un sel à base de potasse ou de soude.

La transformation des amides en sels ammoniacaux sous l'influence des alcalis est d'autant plus prompte, que l'on fait intervenir l'action d'une chaleur plus forte. Aussi, pour reconnaître dans un corps la présence d'une amide, doit-on le broyer à froid avec un peu de chaux hydratée ou avec une dissolution concentrée de potasse. Il ne se fait pas d'abord de dégagement d'ammoniaque, mais en faisant bouillir, la production d'ammoniaque se manifeste aussitôt.

Les acides minéraux étendus d'eau décomposent également les amides et les transforment en sels ammoniacaux; seulement leur action est plus lente que celle des alcalis. Mais si l'on opère à chaud, la transformation est rapide : il se forme un sel ammoniacal qui contient l'acide minéral employé, et l'on obtient à l'état libre l'acide dérivé de l'amide.

L'action des acides concentrés sur les amides n'est pas la même que celle des acides étendus; elle se complique nécessairement de l'action particulière de l'acide minéral employé sur l'acide organique dérivé de l'amide. Ainsi l'acide oxalique est décomposé par l'acide sulfurique concentré en acide carbonique et en oxyde de carbone. On comprend donc que l'acide sulfurique concentré, agissant sur l'oxamide, produise du sulfate d'ammoniaque et un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Toutes les fois qu'un acide organique est attaquable par l'acide azotique, en soumettant son amide à l'action de ce dernier acide, il se dégage en abondance de l'azote et des vapeurs rutilantes.

L'action de l'acide phosphorique anhydre sur les amides mérite de fixer l'attention des chimistes. L'étude de cette action a jeté un jour inattendu sur l'histoire des amides. L'acide phosphorique anhydre soustrait seulement aux amides les éléments de 2 équivalents d'eau. L'influence de cet acide anhydre peut donc être considérée comme purement déshydratante, ce qui s'accorde, du reste, avec le mode d'action général de ce corps. Si, au lieu de faire agir l'acide phosphorique anhydre sur les amides, on le fait agir sur les sels ammoniacaux correspondants, on arrive encore au même résultat : dans un cas, l'acide phosphorique enlève 2 équivalents d'eau, et dans l'autre cas il en prend 4. L'exemple suivant mettra en évidence le résultat de cette action :

1° $\underbrace{AzH^3,HO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} + PhO^5 = \underbrace{C^4H^3Az}_{\text{Acétonitrile.}} + PhO^5 + 4HO.$

2° $\underbrace{C^4H^3O^2AzH^2}_{\text{Acétamide.}} + PhO^5 = C^4H^3Az + PhO^5 + 2HO.$

Mais cette action n'est pas générale pour toutes les amides. Tandis

que la benzamide, la cuminamide, la cinnamide, se laissent enlever les éléments de 2 équivalents d'eau par l'acide phosphorique anhydre, la salicylamide, la succinamide, la mucamide, la pyromucamide, etc., résistent à cet agent, ou du moins se décomposent sans donner de résultats nets.

Le produit de la déshydratation des amides porte le nom générique de *nitrile* (benzonitrile, valéronitrile, etc.). Les nitriles sont généralement liquides et volatils. Un nitrile peut reproduire l'amide ou le sel ammoniacal dont il dérive, en fixant 2 ou 4 équivalents d'eau.

Tous les nitriles n'ont pas les mêmes caractères généraux. Ceux qui se rattachent aux acides gras sont de véritables cyanhydrates que l'on peut préparer par des procédés autres que ceux employés pour la déshydratation des amides, tandis que les nitriles qui se rattachent à des acides ordinaires n'ont rien de commun avec les cyanhydrates. Ce principe ressort nettement des deux exemples suivants :

1° La métacétamide $C^6H^7O^2Az$ se transforme en métacétonitrile C^6H^5Az. Ce nouveau produit présente une identité complète avec l'éther cyanhydrique de l'alcool que l'on obtient par l'action réciproque du sulfovinate de potasse et du cyanure de potassium ; de plus, mis en contact avec le potassium, il donne naissance à du cyanure de potassium en laissant dégager de l'hydrogène et des hydrocarbures gazeux.

2° La benzamide $C^{14}H^7O^2Az$ se convertit en benzonitrile $C^{14}H^5Az$, qui n'offre aucune des propriétés des cyanhydrates.

Cette distinction des nitriles cyanhydriques et des nitriles proprement dits, qui permet de diviser les amides neutres qui donnent les nitriles en deux groupes, est du reste justifiée par la décomposition que ces amides éprouvent sous l'influence du potassium : celles qui donnent des nitriles cyanhydriques donnent seules du cyanure de potassium, de l'hydrogène et des gaz hydrocarburés.

On pourrait donc partager d'abord les amides neutres en deux grandes classes : la première renfermerait les amides qui cèdent aux corps déshydratants 2 équivalents d'eau en se transformant en un produit d'une composition bien définie ; la deuxième contiendrait les amides qui, dans les mêmes circonstances, se comportent tout autrement et subissent en général une décomposition complexe. La première classe pourrait, à son tour, être divisée en deux groupes, dont l'un serait formé par les amides pouvant donner les cyanures, et l'autre par les amides ne donnant que les nitriles. (MM. Dumas, Malaguti et Leblanc.)

Le perchlorure de phosphore se comporte avec les amides comme l'acide phosphorique anhydre (M. Cahours). La baryte caustique produit les mêmes transformations (MM. Laurent et Chancel). Mais l'application de ces deux agents n'est pas aussi générale que celle de l'acide phosphorique anhydre. Ainsi, tandis que l'on obtient, par l'action du perchlorure de phosphore sur la benzamide, autant de benzonitrile que la théorie l'indique, et par l'action de la baryte caustique sur la butyramide, une

grande quantité de butyronitrile (cyanhydrate de métacétène), on ne produit, en faisant agir ces deux agents sur l'acétamide, que des traces d'acétonitrile (cyanhydrate de méthylène).

Lorsqu'on soumet les amides à l'action de l'acide azoteux, elles se décomposent, donnent de l'eau, de l'azote et des acides dont elles dérivent :

$$\underbrace{C^2H^2AzO^2}_{\text{Oxamide.}} + AzO^3 = HO + 2Az + \underbrace{C^2O^3,HO}_{\text{Acide oxalique.}}.$$

Soumises à l'action des chlorures d'acides, elles donnent des amides composées et de l'acide chlorhydrique: Ainsi, la sulfophénylamide, traitée par le chlorure de benzoïle, donne la sulfophénylbenzamide, qui, elle, donne la sulfophénylbenzoïle-acétamide, lorsqu'on la soumet à l'action du chlorure d'acétyle. (MM. GERHARDT et CHIOZZA.)

L'oxalate d'aniline, soumis à la distillation sèche, se comporte comme l'oxalate d'ammoniaque, c'est-à-dire qu'il abandonne les éléments de 2 équivalents d'eau et se transforme en *œanilide*. Cette substance est comparable en tout point à l'oxamide : en effet, l'oxanilide n'est attaquée à froid ni par les acides, ni par les alcalis, mais la potasse concentrée et bouillante la décompose en aniline et en oxalate de potasse.

L'oxamide étant le type des amides, on peut dire que l'oxanilide est également le type des anilides : mais les amides et les anilides se confondent dans le même genre, et ne se distinguent entre elles que par la nature de l'alcali dont elles proviennent. Au reste, les réactions sont les mêmes des deux côtés. (GERHARDT.)

La famille des anilides deviendra probablement aussi nombreuse que celle des amides, les autres bases organiques produiront des familles analogues. C'est ainsi qu'on a obtenu de véritables amides avec la naphtalidame, qui est une base organique (LAURENT). Le parallélisme entre ces bases et l'ammoniaque est si prononcé, que si l'ammoniaque engendre des amides acides, ou bien des corps se rattachant indirectement aux amides, on voit ces alcaloïdes se comporter de la même manière.

La découverte des anilides permet de supposer que bien des matières neutres azotées d'origine organique, dont on ignore jusqu'à présent la constitution, pourraient être envisagées comme des amides. C'est, en effet, ce qu'on a démontré pour l'asparagine. Cette matière neutre azotée que l'on trouve dans les asperges, dans la racine de guimauve et dans les vesces, n'est autre chose que l'amide de l'acide malique. (M. PIRIA.)

Plusieurs huiles volatiles, qui paraissent faire partie du groupe des aldéhydes, ont la propriété de laisser dégager de l'eau quand on les met en contact avec l'ammoniaque, et de donner naissance à des substances que l'on doit placer à côté des amides, et que l'on a nommées *hydramides*. Leur composition représente la somme de 3 équivalents de l'huile volatile, et de 2 équivalents d'ammoniaque, moins les éléments

de 6 équivalents d'eau : en restituant à ces substances précisément la quantité d'eau qui s'est dégagée, on reproduit les corps qui les ont formées.

Nous trouverons un exemple de cette réaction dans l'essence de reine-des-prés (hydrure de salicyle) :

$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Hydrure de salicyle.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2O^6}_{\text{Salhydramide.}} + 6HO.$$

L'eau ou les alcalis transforment la salhydramide en hydrure de salicyle et en ammoniaque.

Les essences d'amandes amères, de cannelle, de cumin, d'anis, etc., présentent des réactions semblables.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur les hydramides est comparable à celle de l'eau. Seulement l'huile régénérée renferme du soufre à la place de l'oxygène qu'elle a perdu en se transformant en hydramide.

Ce résultat important est représenté par les formules suivantes :

$$\underbrace{C^{42}H^{18}Az^2O^6}_{\text{Salhydramide.}} + 6HO = 2AzH^3 + \underbrace{3(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Hydrure de salicyle.}}.$$

$$C^{42}H^{18}Az^2O^6 + 6HS = 2AzH^3 + \underbrace{3(C^{14}H^6S^2O^2)}_{\substack{\text{Sulfhydrure de salicyle,}\\ \text{ou thiosalicol.}}}.$$

Si l'essence soumise à l'expérience n'avait contenu que 2 molécules d'oxygène, elle serait, après la réaction, complétement désoxygénée. C'est, du reste, ce qui ressort du tableau suivant :

Huile volatile d'amandes amères...	$= C^{14}H^6O^2$.	$C^{14}H^6S^2$	= Thiobenzol.
Huile volatile de reine-des-prés....	$= C^{14}H^6O^4$.	$C^{14}H^6S^2O^2$	= Thiosalicol.
Huile volatile de cannelle.....	$= C^{18}H^8O^2$.	$C^{18}H^8S^2$	= Thiocinnol.
Huile volatile d'anis.....	$= C^{16}H^8O^4$.	$C^{16}H^8S^2O^2$	= Thianisol.
Huile volatile de cumin.....	$= C^{20}H^{12}O^2$.	$C^{20}H^{12}S^2$	= Thiocumol.
Huile volatile artificielle de son ...	$= C^{10}H^4O^4$.	$C^{10}H^4S^2O^2$	= Thiofurfol,

(M. Cahours.)

Le composé correspondant, formé par l'aldéhyde, a été obtenu :

Aldéhyde.....	$= C^4H^4O^2$.	$C^4H^4S^2$.	= Thialdéhyde.

(M. Weidenbusch.)

Certaines hydramides donnent, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, des corps isomères doués de propriétés alcalines. Ainsi, l'hydrobenzamide donne l'amarine (M. Fownes), l'anishydramide donne l'anisine (M. Bertagnini).

On a obtenu, en traitant l'hydrure de benzoïle par l'aniline, un corps analogue à l'hydrobenzamide, la benzoïlanilide (Laurent et Gerhardt).

Nous donnons ici le tableau des principales amides, des principales hydramides et des principaux nitriles.

Amides.

Acétamide	$C^4H^5AzO^2$.
Acétamide trichlorée (chloracétamide)	$C^4H^2Cl^3AzO^2$.
Adipamide	$C^6H^6AzO^2$.
Anisamide	$C^{16}H^9AzO^4$.
Benzamide	$C^{14}H^7AzO^2$.
Benzamide nitrée	$C^{14}H^6(AzO^4)AzO^2$.
Benzamide sulfurée	$C^{14}H^7AzS^2$.
Benzilamide	$C^{28}H^{13}AzO^4$.
Butyramide	$C^8H^9AzO^2$.
Camphoramide	$C^{20}H^{18}Az^2O^4$.
Capramide	$C^{20}H^{21}AzO^2$.
Carbamide	$C^2H^4Az^2O^2$.
Chlorocarbéthamide	$C^{10}H^6Cl^7Az^3O^3$.
Cinnamide	$C^{18}H^9AzO^2$.
Citramide	$C^{12}H^{11}Az^3O^8$.
Cuminamide	$C^{20}H^{13}AzO^2$.
Cyanamide	$C^2H^2Az^2$.
Diméthyloxamide	$C^8H^8Az^2O^4$.
Dinaphtylcarbamide	$C^{42}H^{16}Az^2O^2$
Éthylacétamide	$C^8H^9AzO^2$.
Éthyldiacétamide	$C^{12}H^{11}AzO^4$.
Fumaramide	$C^8H^6Az^2O^4$.
Isamide	$C^{32}H^{14}Az^4O^6$.
Isamide chlorée	$C^{32}H^{12}Cl^2Az^4O^6$.
Isamide bichlorée	$C^{32}H^{10}Cl^4Az^4O^6$.
Lactamide	$C^6H^7AzO^1$.
Malamide (asparagine)	$C^8H^8Az^2O^6$.
Margaramide	$C^{34}H^{35}AzO^2$.
Métacétamide	$C^6H^7AzO^2$.
Mucamide	$C^{12}H^{12}Az^2O^{12}$.
Nitrocinnamide	$C^{18}H^8Az^2O^6$.
Œnanthylamide	$C^{14}H^{15}AzO^2$.
Oxamide	$C^2H^2Az^2O^2$.
Phénylcarbamide	$C^{14}H^8Az^2O^2$.
Pimélamide	$C^7H^7AzO^2$.
Pyromucamide	$C^{10}H^5AzO^4$.
Pyromucamide biamidée	$C^{10}H^6Az^2O^2$.
Pyrotartramide	$C^{10}H^{10}Az^2O^4$
Ricinolamide	$C^{36}H^{36}AzO^4$.
Salicylamide	$C^{14}H^7AzO^4$.
Salicylamide chlorée	$C^{14}H^6ClAzO^4$.
Salicylamide bromée	$C^{14}H^6BrAzO^4$.
Salicylamide nitrée (anilamide)	$C^{14}H^6(AzO^4)AzO^4$.
Salicylamide nitrobichlorée (chloranilamide)	$C^{14}H^4Cl^2(AzO^4)AzO^4$.

Sébamide	$C^{20}H^{20}Az^2O^4$.
Subéramide	$C^{16}H^{16}Az^2O^4$.
Succinamide	$C^8H^8Az^2O^4$.
Sulfamide	SO^2,AzH^2.
Tartramide	$C^8H^8Az^2O^8$.
Valéramide	$C^{10}H^{11}AzO^2$.

Nitriles.

Acétonitrile (éther cyanhydrique de l'esprit de bois)	$C^4H^3Az = C^2H^3Cy$.
Acétonitrile trichloré	C^4Cl^3Az.
Benzonitrile	$C^{14}H^5Az$.
Butyronitrile	C^8H^7Az.
Capronitrile (éther cyanhydrique de l'huile de pomme de terre)	$C^{12}H^{11}Az = C^{10}H^{11}Cy$.
Cumonitrile	$C^{20}H^{11}Az$.
Métacétonitrile (éther cyanhydrique de l'alcool)	C^6H^5Az.
Valéronitrile	$C^{10}H^9Az$.

Hydramides.

Anishydramide	$C^{48}H^{24}AzO^6$.
Benzhydramide	$C^{42}H^{18}Az^2O^2$.
Hydrobenzamide	$C^{42}H^{18}Az^2$.
Benzoïnamide	$C^{42}H^{18}Az^2$.
Cinnhydramide	$C^{54}H^{24}Az^2$.
Cuminhydramide	$C^{60}H^{36}Az^2$.
Furfuramide	$C^{30}H^{18}Az^2O^6$.
Salhydramide	$C^{42}H^{18}Az^2O^6$.
Salhydramide trichlorée	$C^{42}H^{15}Cl^3Az^2O^6$.
Salhydramide tribromée	$C^{42}H^{15}Br^3Az^2O^6$.

AMIDES ACIDES.

C'est à M. Balard qu'est due la découverte du type des amides acides, ou *acides amidés*. En distillant du bi-oxalate d'ammoniaque, M. Balard a obtenu une substance azotée qu'il a appelée *acide oxamique*, et qui ne diffère du bi-oxalate d'ammoniaque que par les éléments de 2 équivalents d'eau :

$$\underbrace{AzH^3,HO,(C^2O^3)^2,HO}_{\text{Bi-oxalate d'ammoniaque.}} - 2HO = \underbrace{C^4O^5AzH^2,HO}_{\text{Acide oxamique.}}.$$

On voit facilement que la formule de l'acide oxamique représente une combinaison d'oxamide et d'acide oxalique. En effet :

C^2O^3HO = Acide oxalique monohydraté.
$C^2O^2H^2Az$ = Oxamide.
$C^4O^6H^3Az$ = Acide oxamique = $C^2O^2H^2Az,C^2O^3,HO$.

Cet acide se transforme très facilement en bi-oxalate d'ammoniaque, par l'action de l'eau à + 100°. On doit donc le considérer comme une amide.

M. Balard avait entrevu une grande ressemblance entre l'acide oxamique et le produit de l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres; mais c'est Laurent qui a mis en évidence cette analogie, et développé la théorie des acides amidés.

On sait que l'ammoniaque ne peut former de sels ammoniacaux qu'en se combinant avec des acides hydratés; cependant on obtient souvent des combinaisons ammoniacales définies, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sur les acides anhydres. Laurent a produit une combinaison de cette espèce en faisant agir du gaz ammoniac sur l'acide camphorique anhydre; il lui a trouvé la même composition qu'au camphorate d'ammoniaque ordinaire, moins les éléments de 2 équivalents d'eau; et de plus, ce corps, traité à froid par les alcalis, laisse dégager de l'ammoniaque.

Laurent ayant observé que les corps obtenus en faisant agir de l'ammoniaque sur les acides anhydres n'abandonnent aux réactifs que la moitié de leur azote sous forme d'ammoniaque; et de plus, ayant constaté que l'on peut en retirer un acide, qui n'est plus le même que celui qu'on a employé d'abord, a établi que l'ammoniaque anhydre et les acides anhydres donnent de véritables sels ammoniacaux, dont les acides sont des acides amidés semblables à l'acide oxamique. Prenons comme exemple l'acide camphorique anhydre. Si l'on fait agir sur ce corps du gaz ammoniac, on peut concevoir d'abord la formation d'une amide, la *camphoramide :*

$$\underbrace{C^{10}H^{7}O^{3}}_{\text{Acide camphorique anhydre.}} + AzH^{3} = \underbrace{C^{10}H^{9}O^{2}Az}_{\text{Camphoramide.}} + HO.$$

Mais l'eau qui s'est formée hydrate une seconde molécule d'acide camphorique anhydre et le transforme en acide camphorique ordinaire : cet acide naissant se combine avec la camphoramide, et forme de l'acide camphoramique. En effet :

$$\underbrace{C^{10}H^{9}O^{2}Az}_{\text{Camphoramide.}} + HO + \underbrace{C^{10}H^{7}O^{3}}_{\text{Acide camphorique anhydre.}} = \underbrace{C^{20}H^{16}AzO^{5}}_{\text{Acide camphoramique.}} + HO.$$

Cet acide camphoramique, ainsi formé, s'unit à l'ammoniaque pour produire un sel ammoniacal :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}AzO^{5},HO}_{\text{Acide camphoramique.}} + AzH^{3},HO = \underbrace{AzH^{3},HO,C^{20}H^{16}AzO^{5}}_{\text{Camphoramate d'ammoniaque.}}.$$

On conçoit donc maintenant que le sel ammoniacal qui résulte de l'ac-

tion de l'ammoniaque sur un acide anhydre ne contienne que la moitié de son azote à l'état d'ammoniaque.

Cette théorie ingénieuse a fait disparaître une foule d'anomalies, et a assigné à plusieurs corps de nature incertaine leur véritable place. Elle a jeté un jour nouveau sur la constitution des produits dus à l'action du gaz ammoniac sur les acides anhydres, et sur la nature des *améthanes*, qui ne sont autre chose que les éthers des acides amidés.

En résumé, les amides acides peuvent provenir de sels ammoniacaux acides, aussi bien que de l'action mutuelle du gaz ammoniac et des acides anhydres. Elles peuvent être considérées comme une combinaison d'une amide avec un acide. En s'assimilant les éléments de l'eau, elles se transforment en sels ammoniacaux.

Si l'on distille les acides amidés, on obtient des amides d'une espèce particulière que l'on appelle *imides*, et qui sont aux acides amidés ce que les nitriles sont aux amides.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur les sels acides de divers alcalis organiques (anisine, méthylamine, éthylamine, etc.), ou si l'on fait réagir les alcalis sur les acides anhydres, on obtient des acides alcalamidés qui sont aux acides amidés ce que l'oxaniline est à l'oxamide.

Le tableau suivant présente la liste des principales amides acides et des principales imides.

Amides acides.

Acide benzamique.....	$C^{14}H^7AzO^4$.
Acide carbamidique.....	$C^2H^2AzO^3,HO$.
Acide camphoramique.....	$C^{20}H^{16}AzO^5,HO$
Acide chloracétamique.....	$C^4HCl^4AzO^2$.
Acide chrysamidique.....	$C^{28}H^8Az^6O^{22},2HO$.
Acide citraconamique.....	$C^{10}H^7AzO^6$.
Acide coménamique.....	$C^{12}H^5AzO^8,4HO$.
Acide gallamique.....	$C^{14}H^7AzO^8,3HO$.
Acide isamique.....	$C^{32}H^{12}Az^3O^7,HO$.
Acide isamique chloré.....	$C^{32}H^{10}Cl^2Az^3O^7,HO$.
Acide isamique bichloré.....	$C^{32}H^8Cl^4Az^3O^7,HO$.
Acide isamique bromé.....	$C^{32}H^{10}Br^2Az^3O^7,HO$.
Acide isamique bibromé.....	$C^{32}H^8Br^4Az^3O^7,HO$.
Acide lactamique.....	$C^{12}H^{12}AzO^9,HO$.
Acide méconamique.....	$C^{14}H^5AzO^{12}$.
Acide oxamique.....	$C^4O^5AzH^2,HO$.
Acide phthalamique.....	$C^{16}H^6AzO^5,HO$.
Acide sébamique.....	$C^{20}H^{19}AzO^6$.
Acide succinamique.....	$C^8H^6AzO^5,HO$.
Acide sulfamidique.....	$S^2O^5AzH^2,HO$.
Acide sulfocarbamique.....	$C^4H^3AzS^4$.
Acide tartramique.....	$C^8H^6AzO^9,HO$.

Imides.

Benzimide	$C^{28}H^{11}AzO^4$.
Benzilimide	$C^{28}H^{11}AzO^2$
Camphorimide	$C^{20}H^{15}AzO^4$.
Citraconimide	$C^{10}H^5AzO^4$.
Fumarimide	$C^8H^3AzO^4$.
Mellimide (paramide)	C^8HAzO^4.
Phtalimide	$C^{16}H^5O^4Az$.
Succinimide	$C^8H^5AzO^4$.

AMIDES BASIQUES.

Tout porte à croire que la plupart des alcalis organiques seront envisagés comme des amides ; mais cette théorie n'est pas encore suffisamment établie pour que nous l'admettions ici.

Nous devons dire cependant que l'urée et la mélamine de M. Liebig, qui fonctionnent comme de véritables bases, se comportent également comme des amides. Il en est de même de l'aniline, qu'on peut considérer comme de l'amide phénique. On doit donc espérer que l'étude approfondie des amides permettra un jour de connaître la véritable constitution des alcaloïdes, et même de les produire artificiellement.

En parlant des alcalis organiques artificiels, nous indiquerons d'une manière plus complète les relations qui unissent ces corps aux amides.

ÉTUDE

DES PRINCIPAUX ACIDES QUI SE TROUVENT DANS LES VÉGÉTAUX.

On vient de voir que les acides organiques prennent naissance dans un grand nombre de réactions, et qu'il existe peu de corps qui ne produisent un ou plusieurs acides, quand on les soumet à l'action des différents réactifs.

Il nous a paru impossible de réunir dans un seul groupe tous les acides organiques connus jusqu'à présent et d'en présenter les propriétés, avant d'avoir parlé des corps qui les produisent. Dans bien des cas, en effet, l'histoire d'un acide organique présente une connexion si intime avec celle de la substance qui l'a formé, qu'il est impossible de parler de l'un sans exposer en même temps les propriétés de l'autre.

Nous nous contenterons donc d'examiner ici les principaux acides qui existent dans l'organisation végétale, en laissant les autres acides à côté des corps dont ils dérivent; nous trouverons ainsi l'avantage de développer les propriétés générales des acides organiques, sans anticiper cependant sur les propriétés des corps neutres.

Voici la liste des principaux acides qui se trouvent dans les végétaux :

Acide oxalique hydraté.....	C^2O^3,HO.
Acide acétique hydraté	$C^4H^3O^3,HO$.
Acide formique hydraté.....	C^2HO^3,HO.
Acide tartrique hydraté.....	$C^8H^4O^{10},2HO$.
Acide paratartrique hydraté.....	$C^8H^4O^{10},2HO$.
Acide citrique hydraté.....	$C^{12}H^5O^{11},3HO$.
Acide aconitique hydraté.....	$C^{12}H^3O^9,3HO$.
Acide malique hydraté.....	$C^8H^4O^8,2HO$.
Acide fumarique hydraté.....	$C^8H^2O^6,2HO$.
Acide lactique hydraté.....	$C^6H^5O^5,HO$.
Acide tannique hydraté.....	$C^{54}H^{22}O^{34}$.
Acide gallique hydraté.....	$C^{14}H^3O^7,3HO$.
Acide méconique hydraté	$C^{14}HO^{11},3HO$.
Acide quinique hydraté.....	$C^{28}H^{20}O^{20},2HO$.
Acide pectique hydraté	$C^{32}H^{20}O^{28},2HO$.

ACIDE OXALIQUE. C^2O^3,HO.

C^2.....	150,00	.....	26,66
O^3.....	300,00	.....	53,33
HO.....	112,50	.....	20,01
	562,50		100,00

HISTORIQUE.

L'acide oxalique, dont l'existence avait été entrevue, en 1668, par Duclos, a été découvert par Bergmann en 1776.

Scheele démontra, en 1784, que l'acide obtenu par Bergmann, en traitant le sucre par l'acide azotique, était identique avec celui que contient l'oseille : il donna à cet acide le nom sous lequel il est connu aujourd'hui.

Considérations générales sur la constitution de l'acide oxalique.

L'acide oxalique cristallisé a pour formule : $C^2O^3,3HO$. Desséché dans le vide, il perd deux de ses équivalents d'eau et devient C^2O^3,HO. Ce dernier équivalent peut aussi être éliminé par certaines bases, comme les oxydes d'argent et de plomb. La formule des oxalates anhydres est donc MO,C^2O^3.

Parmi les acides organiques, les acides oxalique, mellitique, rhodizonique et croconique sont les seuls qui, dans leurs combinaisons salines, ne contiennent pas d'hydrogène. L'acide oxalique se place, sous le rapport de sa composition, entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

En effet :

2 équivalents d'oxyde de carbone..... = C^2O^2.
1 équivalent d'acide oxalique dans les oxalates..... = C^2O^3.
2 équivalents d'acide carbonique..... = C^2O^4.

Nous adopterons l'hypothèse qui consiste à considérer l'acide oxalique comme un hydrate ayant pour formule C^2O^3,HO. Cette hypothèse est, en effet, la plus simple de toutes celles qui ont été proposées pour représenter la constitution de l'acide oxalique, et se trouve d'ailleurs en harmonie avec la nomenclature généralement admise ; elle présente, en outre, l'avantage de pouvoir être appliquée à tous les autres acides.

Dulong avait proposé de considérer l'acide oxalique comme un hydracide ayant pour formule C^2O^4,H.

En réagissant sur un oxyde métallique MO, cet hydracide produirait, comme les autres hydracides, de l'eau et un composé C^2O^4,M. Dans cette

manière de voir, les oxalates seraient des combinaisons de métaux avec un radical C^2O^4, c'est-à-dire avec un corps présentant la composition même de l'acide carbonique.

Cette hypothèse ne paraît pas s'accorder avec les propriétés de l'acide oxalique. Si l'acide oxalique était, en effet, un hydracide, il est probable que le chlore devrait le décomposer et isoler son radical; tandis que le chlore est sans action sur l'acide oxalique.

Une troisième hypothèse a fait considérer l'acide oxalique comme une combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical C^2O^2, l'*oxalyle*.

Ce radical représente 2 équivalents d'oxyde de carbone.

Enfin, en voyant que l'acide oxalique anhydre se place par sa composition entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, quelques chimistes ont proposé de le nommer *acide carboneux* ou *acide hypocarbonique*, et de le considérer comme un oxyde du carbone en lui donnant pour formule $CO^1\frac{1}{2}$. Mais, dans cette hypothèse, on comprend difficilement que l'acide oxalique, qui est moins oxygéné que l'acide carbonique, puisse présenter cependant une énergie plus grande. L'acide oxalique viendrait au moins faire une exception aux observations générales que l'on a faites sur l'énergie des acides. On admet généralement que si l'oxygène forme plusieurs acides avec le même radical, celui qui contient la plus grande quantité d'oxygène est le plus énergique. C'est ainsi que les acides sulfurique et phosphorique déplacent de leurs combinaisons les acides phosphoreux, sulfureux et les acides de la série thionique.

PROPRIÉTÉS.

L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères obliques terminés par des surfaces unies ou des sommets dièdres. Ces cristaux sont incolores et d'une transparence parfaite. Mis en contact avec de l'eau, ils s'y dissolvent en faisant entendre une sorte de décrépitation qui paraît être produite par le dégagement d'une petite quantité de gaz emprisonnée dans ces cristaux au moment de leur formation; 8 parties d'eau froide dissolvent 1 partie d'acide oxalique : l'eau bouillante en dissout son propre poids. Cet acide est également soluble dans l'alcool.

La saveur de l'acide oxalique est aigre et piquante. Il est vénéneux à la dose de 15 à 20 grammes.

L'acide oxalique entre en fusion vers 100°, et perd les deux tiers de son eau de cristallisation, ou 28 pour 100. A une température plus élevée, vers 180°, l'acide monohydraté C^2O^3,HO se divise en deux parties : l'une se sublime sans altération, et l'autre se décompose.

Si l'acide oxalique anhydre C^2O^3, que nous supposons combiné avec de l'eau dans l'acide ordinaire, se dédoublait, sous l'influence de la chaleur, en oxyde de carbone et en acide carbonique sans produire aucun autre corps, il se formerait nécessairement des volumes égaux de ces deux gaz; car la composition de l'acide oxalique peut être représentée par des

équivalents égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone qui correspondent chacun à 2 volumes de gaz. En effet,

$$C^2O^3,HO = HO + \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{CO}_{2\text{ vol.}}.$$

Mais Gay-Lussac a constaté une diminution dans la proportion de l'oxyde de carbone. En faisant l'analyse du mélange gazeux, on ne trouve que 5 volumes d'oxyde de carbone contre 6 d'acide carbonique; cela tient à ce qu'il se forme en même temps de l'acide formique.

Or, cet acide peut être représenté par de l'eau et de l'oxyde de carbone :

$$\underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} = \underbrace{C^2O^2}_{\text{Ox. de carb.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}.$$

L'action de la chaleur sur l'acide oxalique peut donc être exprimée par la formule suivante :

$$12(C^2O^3,HO) = 10CO + 12CO^2 + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} + 10HO.$$

L'acide sulfurique concentré exerce sur l'acide oxalique une action caractéristique.

On sait que l'acide sulfurique a pour l'eau une grande affinité; en réagissant à chaud sur l'acide oxalique hydraté, il le décompose en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Cette décomposition permet de préparer facilement l'oxyde de carbone et confirme la composition de l'acide oxalique que nous avons donnée précédemment. En recueillant le mélange gazeux qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique, et le traitant par une dissolution concentrée de potasse, on dissout 1 volume d'acide carbonique, et il reste un égal volume d'oxyde de carbone pur.

L'acide oxalique, chauffé à 100° avec de la glycérine, subit une décomposition très remarquable : la moitié de son carbone se dégage à l'état d'acide carbonique, l'autre moitié se transforme en acide formique, qui reste en dissolution dans la glycérine :

$$2C^2O^3,3HO = 2CO^2 + C^2HO^3,HO + 4HO.$$

On a basé sur cette réaction un procédé de préparation de l'acide formique qui permet d'obtenir facilement de grandes quantités de cet acide. (M. Berthelot.)

L'action des corps oxydants sur l'acide oxalique est facile à prévoir. En rapprochant, en effet, la composition de l'acide oxalique anhydre C^2O^3 de celle de l'acide carbonique C^2O^4, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par 1 équivalent d'oxygène.

Les corps oxygénants pourront donc transformer l'acide oxalique en

acide carbonique. C'est ainsi que l'acide azotique, qui, par son action sur les corps neutres, forme d'abord de l'acide oxalique, transforme ensuite l'acide oxalique en acide carbonique. Toutefois cette décomposition ne se fait qu'avec lenteur.

Le peroxyde de manganèse, les sesqui-oxydes de cobalt et de nickel, l'acide plombique, l'acide chromique, etc.; décomposent aussi l'acide oxalique et le transforment en acide carbonique aux dépens d'une partie de leur oxygène.

Ces oxydes, une fois ramenés à un degré inférieur d'oxydation, s'unissent à une certaine quantité d'acide oxalique pour former des oxalates : c'est ainsi qu'en réagissant sur 1 équivalent de bi-oxyde de manganèse, 2 équivalents d'acide oxalique donnent 1 équivalent d'oxalate de manganèse et 2 équivalents d'acide carbonique :

$$2C^2O^3 + MnO^2 = MnO,C^2O^3 + 2CO^2.$$

Nous avons vu que cette réaction peut être mise à profit pour le dosage du manganèse.

L'acide oxalique réduit les dissolutions d'or, et particulièrement le chlorure. Il en sépare le métal à l'état de pureté. L'eau intervient dans cette décomposition; son hydrogène s'unit au chlore et son oxygène transforme l'acide oxalique en acide carbonique :

$$Au^2Cl^3 + 3C^2O^3 + 3HO = 3HCl + 6CO^2 + 2Au.$$

ÉTAT NATUREL.

L'acide oxalique est très répandu dans la nature organique. On le rencontre à l'état de liberté dans les poils du pois chiche (*Cicer arietinum*); il est ordinairement combiné avec des bases, le plus souvent avec la potasse, la soude ou la chaux. C'est ainsi qu'on le trouve dans l'oseille et dans les autres espèces d'*oxalis* à l'état de bi-oxalate de potasse; dans la barille et dans les plantes marines, à l'état d'oxalate neutre de soude. Les lichens qui croissent sur des pierres calcaires contiennent tous de l'oxalate de chaux; souvent même la proportion de ce sel atteint les trois quarts du poids de certaines espèces de lichens.

L'oxalate de chaux constitue presque entièrement les calculs urinaires désignés, à cause de leur forme et de leur couleur, sous le nom de *calculs mûraux*.

On trouve quelquefois dans des lignites un oxalate basique de sesqui-oxyde de fer, que les minéralogistes désignent sous le nom de *humboldtite*.

PRÉPARATION.

L'acide oxalique prend naissance dans un très grand nombre de réactions. Tous les corps qui retiennent faiblement leur oxygène, tels que l'acide azotique, l'acide plombique, le permanganate de potasse, etc.,

transforment les matières organiques en acide oxalique. Celles qui paraissent le mieux prêter à cette transformation sont en général les matières qui contiennent l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions de l'eau.

L'hydrate de potasse chauffé avec les acides tartrique, citrique, malique, avec l'amidon, le ligneux, le sucre, etc., produit de l'acide oxalique. Dans ce cas, la potasse agit ordinairement comme un corps oxydant en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxygène se porte sur la matière organique. Quelquefois cependant elle produit simplement le dédoublement de la molécule organique, et sature les acides acétique et oxalique qui prennent naissance.

C'est ce qui a lieu avec l'acide tartrique :

$$\underbrace{C^8H^4O^{10}}_{\text{Ac. tartrique.}} = \underbrace{2C^2O^3}_{\text{Ac. oxalique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Ac. acétique.}}.$$

(GAY-LUSSAC.)

On prépare ordinairement l'acide oxalique en faisant agir l'acide azotique sur l'amidon ou sur des sucres de qualités inférieures (*fig.* 41).

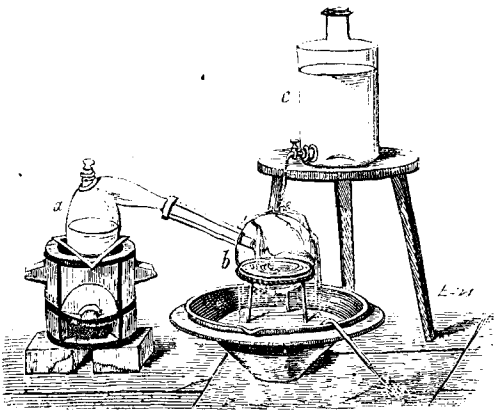


Fig. 41.

a. Cornue dans laquelle s'effectue la réaction de l'acide azotique sur l'amidon. — *b*. Ballon où se condensent les vapeurs d'acide hypoazotique. — *c*. Réservoir d'eau froide.

Une partie d'amidon traitée par 8 parties d'acide azotique d'une densité égale à 1,42, étendues de 10 parties d'eau, donne, après une ébullition prolongée, une liqueur dont on sépare par l'évaporation de beaux cristaux d'acide oxalique. L'amidon, soumis à l'action de l'acide azotique, donne environ la huitième partie de son poids d'acide oxalique. Le sucre en produit plus de la moitié de son propre poids.

L'acide oxalique du commerce est quelquefois altéré par des traces d'acide azotique dont on le débarrasse facilement en le faisant cristalliser. Il ne doit pas laisser de résidu par la calcination.

On extrait en Suisse l'acide oxalique du bi-oxalate de potasse, ou sel d'oseille, que contient le *Rumex acetosa*, ou *grande oseille*. On pile cette plante, et l'on exprime le suc, qu'on chauffe légèrement pour le clarifier

et qu'on concentre après l'avoir filtré. On clarifie aussi quelquefois le suc en le faisant bouillir avec un peu d'argile blanche qui s'empare des matières colorantes. Au bout de six semaines, les liqueurs déposent une quantité considérable de petits cristaux verdâtres qu'on purifie par des cristallisations répétées.

100 kilogrammes de feuilles fraîches produisent environ 320 grammes de bi-oxalate de potasse.

On sature l'excès d'acide contenu dans ce sel par du carbonate de potasse ou de soude, et l'on précipite par l'acétate de plomb l'oxalate neutre qui s'est produit.

L'oxalate de plomb bien lavé est ensuite décomposé par l'acide sulfurique étendu : la liqueur, filtrée et concentrée, laisse déposer par le refroidissement de l'acide oxalique.

On pourrait retirer l'acide oxalique de la barille qui croît en abondance sur les côtes d'Espagne. Le suc de cette plante contient de l'oxalate de soude qu'on pourrait précipiter par du chlorure de baryum. Il ne resterait plus qu'à laver l'oxalate de baryte et à en retirer l'acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique étendu d'eau. (GAY-LUSSAC.)

L'acide oxalique a été obtenu artificiellement en faisant passer pendant plusieurs jours un courant de gaz d'éclairage dans de l'acide azotique d'une densité de 1,39. L'acide ne tarde pas à jaunir et à déposer une résine bientôt suivie de cristaux d'acide oxalique. (M. VOGEL.)

La présence de l'acide oxalique a été également constatée dans les eaux mères résultant de la réaction de l'acide sulfhydrique sur le fulminate de mercure. Cet acide a été aussi rencontré dans les eaux mères éthéro-alcooliques ayant servi au lavage des précipités de chloroplatinate d'ammoniaque, et abandonnées depuis plusieurs années.

C'est une action produite sous l'influence du temps et qu'il n'est pas facile d'expliquer, le bichlorure de platine ne s'étant pas trouvé à l'état de liberté. (M. SCHLOSSBERGER.)

Le sesquichlorure de carbone C^4Cl^6, au contact de la potasse caustique et sous l'influence d'une forte pression, donne de l'acide oxalique (M. BERTHELOT). Le protochlorure de carbone C^4Cl^4 produit la même réaction et avec plus de facilité; on chauffe à 200° le protochlorure de carbone et la potasse dans des tubes scellés à la lampe; il se forme de l'oxalate de potasse et de l'hydrogène qui occasionne une détonation et brise la pointe du tube. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^4Cl^4 + 6KO,HO = 2KO,C^2O^3 + 4KCl + 4HO + 2H.$$

(M. GEUTHER.)

DOSAGE.

Des procédés différents peuvent être employés pour doser l'acide oxalique. Le premier consiste à précipiter l'acide oxalique par l'acétate de

chaux, après s'être assuré que la liqueur à analyser ne contient pas d'acide acétique libre ou des sels métalliques. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé et desséché avec soin ; le poids du carbonate de chaux résultant de cette calcination, multiplié par 0,72, indique celui de l'acide oxalique anhydre que contenait le composé soumis à l'analyse.

Un second procédé est basé sur la propriété que possède l'acide oxalique de réduire le chlorure d'or.

Pour doser l'acide oxalique de cette manière, il faut ajouter une dissolution de chlorure d'or et de sodium à la substance à analyser préalablement dissoute dans l'eau et maintenir quelque temps ce mélange à la température de 90°, en évitant l'action directe de la lumière. L'or réduit est lavé, calciné et pesé ; son poids, multiplié par 0,5492, donne celui de l'acide oxalique.

Enfin, la réaction qui se produit lorsque de l'acide oxalique est en présence d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, a été mise à profit pour doser l'acide oxalique :

$$C^2O^3 + MnO^2 + SO^3 = MnO,SO^3 + 2CO^2.$$

La matière à analyser est introduite dans un ballon *a* (*fig.* 42) avec un excès de peroxyde de manganèse exempt de carbonates ; de l'acide sulfurique est placé dans le tube *b* qui doit être assez long pour rester continuellement appuyé sur les parois du ballon ; celui-ci est fermé par un bouchon que traversent un tube *c* garni de chlorure de calcium et un tube d'aspiration *d* : ce dernier tube doit être fermé pendant l'opération. Pour exécuter un dosage d'acide oxalique, on pèse exactement ce petit appareil ; en l'inclinant, l'acide sulfurique s'écoule sur le mélange, et bientôt il se forme de l'acide carbonique qui s'échappe par le tube *c* en se desséchant complétement. La réaction terminée, on aspire de l'air pour chasser l'acide carbonique. La différence de poids qui se trouve en pesant l'appareil indique la quantité d'acide carbonique qui, multipliée par 0,8182, donne celle de l'acide oxalique.

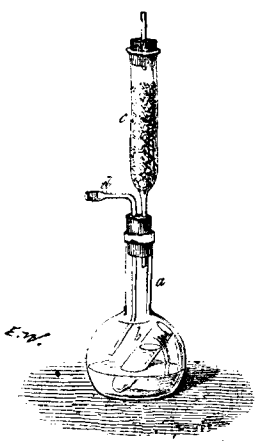


Fig. 42.

USAGES.

L'acide oxalique est employé en grande quantité dans les fabriques de toiles peintes. On s'en sert comme *rongeur* pour détruire le *mordant* sur les parties de l'étoffe qui doivent conserver leur blancheur.

On l'emploie aussi pour écurer les ustensiles de cuivre et pour faire disparaître sur le linge les taches de rouille. Ces applications de l'acide

oxalique libre et des oxalates acides reposent sur la propriété que possède cet acide de former des sels solubles avec les oxydes de cuivre et de fer.

L'acide oxalique est employé à l'état d'oxalate d'ammoniaque pour reconnaître et doser la chaux. La propriété qu'il possède de former un sel insoluble avec la chaux a été découverte par Bergmann, et appliquée par ce chimiste à l'analyse des composés calcaires.

OXALATES.

L'acide oxalique forme avec les bases des oxalates neutres MO,C^2O^3, des bi-oxalates $MO,2C^2O^3$, et des quadroxalates $MO,4C^2O^3$. Il existe aussi plusieurs oxalates basiques, particulièrement des sels tribasiques $(MO)^3,C^2O^3$. On connaît un assez grand nombre d'oxalates doubles : le plus remarquable est l'oxalate double de chrôme et de potasse.

L'eau dissout les oxalates alcalins et ceux de glucine, de chrôme, de manganèse et de fer. Les autres oxalates sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau.

En général, les oxalates solubles perdent une partie de leur solubilité lorsqu'on les mêle avec de l'acide oxalique ; tandis qu'au contraire cet acide tend à accroître la solubilité des oxalates peu solubles ou insolubles.

Action de la chaleur sur les oxalates.

Les oxalates anhydres, tels que ceux de plomb, d'argent, de zinc et de cuivre, ne contenant pas d'hydrogène, donnent, en se décomposant par la chaleur, des mélanges d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et laissent pour résidu des oxydes ou des métaux. Ainsi l'oxalate de plomb produit du sous-oxyde de plomb, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, comme l'indique l'équation :

$$2(PbO,C^2O^3) = Pb^2O + \underbrace{3CO^2}_{6\text{ vol.}} + \underbrace{CO.}_{2\text{ vol.}}$$

A une température plus élevée, le sous-oxyde se change en un mélange de 1 équivalent de plomb et de 1 équivalent de protoxyde de plomb.

L'oxalate de zinc donne de l'oxyde de zinc et des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

$$ZnO,C^2O^3 = CO + CO^2 + ZnO.$$

L'oxalate d'argent se décompose avec explosion en donnant de l'argent métallique et de l'acide carbonique :

$$AgO,C^2O^3 + 2CO^2 + Ag.$$

Les oxalates alcalins et terreux qui sont hydratés et qui retiennent l'eau jusqu'au moment même où ils se détruisent, donnent par la calcination un résidu de carbonate, et dégagent de l'acide carbonique, de l'oxyde de

carbone, des corps pyrogénés, de l'eau, de l'acide acétique et de l'acétone. La distillation de ces oxalates peut être comparée à celle des autres sels organiques ; seulement l'acide oxalique, étant très oxygéné, ne fournit qu'une petite quantité d'acide acétique et de goudron.

Les oxalates sont décomposés à chaud par l'acide sulfurique concentré, et donnent, comme l'acide oxalique, des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

Cette propriété remarquable permet de les distinguer des autres sels.

Les oxalates solubles forment dans les sels de chaux un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

Oxalates de potasse. — Les quantités d'acide oxalique qui s'unissent à 1 équivalent de potasse sont représentées par les nombres 1, 2 et 4. On se rappelle que c'est en s'appuyant sur l'analyse des oxalates que Wollaston a trouvé la première démonstration expérimentale de la loi de Dalton sur les proportions multiples.

Oxalate neutre de potasse. KO,C^2O^3,HO. — Ce sel résulte de la combinaison de 1 équivalent d'acide oxalique avec 1 équivalent de potasse ; on le prépare en neutralisant le bi-oxalate de potasse par du carbonate de potasse. Il est d'ailleurs sans intérêt.

Bi-oxalate de potasse. $KO,(C^2O^3)^2,3HO$. — Ce sel forme la plus grande partie du *sel d'oseille*. On peut aussi l'obtenir directement en traitant 1 équivalent de potasse par 2 équivalents d'acide oxalique.

On démontre facilement qu'il contient moitié moins de potasse que l'oxalate neutre, en pesant deux quantités égales de bi-oxalate de potasse et en calcinant une de ces parties, qui laisse comme résidu du carbonate de potasse ; en mêlant ce résidu avec la partie de bi-oxalate qui n'a pas été calcinée, on obtient 2 équivalents d'oxalate neutre.

Le bi-oxalate de potasse est moins soluble dans l'eau que l'oxalate neutre ; 1 partie de ce sel se dissout dans 40 parties d'eau froide et dans 6 d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

Ce sel peut, comme l'acide oxalique libre, dissoudre avec facilité le peroxyde de fer ; aussi l'emploie-t-on pour enlever les taches de rouille, ou, dans le décapage, pour dissoudre le peroxyde de fer qui s'est formé à la surface des objets de fer ou de fonte.

Quadroxalate de potasse. $KO,(C^2O^3)^4,7HO$. — Ce sel se trouve mélangé au bi-oxalate de potasse dans le sel d'oseille ; il est moins soluble dans l'eau que le bi-oxalate. Wollaston en a fait l'analyse par le moyen qui vient d'être indiqué pour le bi-oxalate.

Oxalates de soude. — On connaît un oxalate neutre anhydre NaO,C^2O^3 et un bi-oxalate de soude $NaO(C^2O^3)^3,2HO$; le quadroxalate ne paraît pas exister. L'oxalate neutre a été trouvé dans la barille. (GAY-LUSSAC.)

Oxalate neutre d'ammoniaque. AzH^3,HO,C^2O^3,HO. — On obtient ce sel en saturant l'acide oxalique par un léger excès d'ammoniaque, et en

faisant évaporer convenablement la dissolution. Il cristallise en longs prismes à sommets dièdres, incolores, sans odeur, d'une saveur très piquante. Il sert à reconnaître et à doser la chaux.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose ; le principal produit de la décomposition est l'oxamide :

$$AzH^3,HO,C^2O^3 = 2HO + C^2O^2AzH^2.$$

Chauffé avec l'acide sulfurique fumant, l'oxalate d'ammoniaque se change en eau et en cyanogène :

$$AzH^3,HO,C^2O^3 = 4HO + \underbrace{C^2Az}_{\text{Cyanogène.}}$$

Bi-oxalate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(C^2O^3)^2,HO$. — Ce sel est moins soluble dans l'eau que l'oxalate neutre d'ammoniaque ; il cristallise en prismes incolores : on l'obtient en ajoutant au sel neutre un excès d'acide oxalique. Il se décompose lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, et donne de l'acide oxamique :

$$AzH^3,HO,(C^2O^3)^2,HO = 2HO + C^4O^5AzH^2,HO.$$

Quadroxalate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(C^2O^3)^4,7HO$. — Ce sel cristallise en beaux prismes qui appartiennent au sixième système cristallin. Ces cristaux perdent 15,4 pour 100 d'eau à 100° ; ils sont très solubles dans l'eau.

On les obtient en faisant cristalliser une liqueur qui tient en dissolution des parties égales d'acide oxalique et de bi-oxalate d'ammoniaque.

Oxalates de lithine. — Il existe un oxalate neutre et un bi-oxalate de lithine.

L'oxalate neutre de lithine est opaque. Il se présente sous la forme de mamelons. Ce sel est très soluble dans l'eau.

Le bi-oxalate de lithine présente l'aspect de grains cristallins. Ce sel est presque insoluble dans l'eau.

Oxalate neutre de baryte. BaO,C^2O^3,HO. — Ce sel est blanc pulvérulent. On peut le chauffer au-dessus de 100° sans lui faire abandonner son eau de cristallisation.

Il est très peu soluble dans l'eau ; assez soluble dans une dissolution de sel ammoniac.

On le prépare en précipitant par un sel de baryte une dissolution d'oxalate neutre de potasse.

Bi-oxalate de baryte. $BaO,(C^2O^3)^2,HO$. — Ce sel cristallise sous la forme de rhomboèdres aigus.

Il se décompose lorsqu'on le traite par l'eau. Pour le préparer, on mélange deux dissolutions saturées, l'une d'acide oxalique, l'autre de

chlorure de baryum. On abandonne ce mélange à lui-même ; le bioxalate de baryte se dépose au bout de quelque temps. (M. CLAPTON.)

Oxalate de strontiane. StO,C^2O^3,HO. — L'oxalate de strontiane est blanc, pulvérulent. Ce sel retient son eau de cristallisation même au-dessus de 100°. Il est soluble dans l'eau, et dans les dissolutions d'azotate ou de chlorhydrate d'ammoniaque.

Oxalate de chaux. $CaO,C^2O^3,2HO$. — Ce sel existe dans plusieurs lichens ; il constitue aussi certaines concrétions urinaires des animaux (*calculs muraux*). Lorsqu'on le dessèche à 150°, il devient électrique ; mais il perd cette propriété à mesure qu'il reprend de l'humidité. (BERZELIUS.)

L'oxalate de chaux est insoluble dans l'eau, et devient, sous ce rapport, un réactif précieux pour caractériser l'acide oxalique ou la chaux. Il est presque insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides azotique et chlorhydrique.

L'acide sulfurique décompose l'oxalate de chaux, s'empare de la chaux et met l'acide oxalique en liberté. On a proposé de se servir de cette propriété pour préparer l'acide oxalique.

L'acide sulfurique décompose complétement l'oxalate de chaux à une température voisine de l'eau bouillante, et sans que la décomposition puisse être attribuée à la réduction de l'acide oxalique en acide carbonique et en oxyde de carbone.

La dissolution chlorhydrique d'oxalate de chaux donne avec l'ammoniaque un précipité qui, lavé jusqu'à ce que le lavage ne précipite plus l'azotate d'argent, donne de l'ammoniaque par la distillation.

L'acide chlorhydrique, sans être concentré, peut enlever de la chaux à l'oxalate de cette base et le rendre acidule.

L'oxalate de chaux est décomposé par l'azotate d'argent. Il faut mettre 1 partie d'oxalate de chaux séché à 10° avec 2,07 d'azotate d'argent fondu et 20 parties d'eau. Une réaction d'une à trois heures décompose complétement plusieurs grammes d'oxalate : il suffit de triturer pendant quelques minutes une petite quantité d'oxalate de chaux dans une dissolution d'azotate d'argent pour opérer la transformation de celui-ci en oxalate. L'oxalate d'argent une fois obtenu et bien lavé, touché par l'acide chlorhydrique très faible, se réduit en chlorure insoluble et en acide oxalique facile à obtenir cristallisé. La réaction de l'azotate d'argent sur l'oxalate de chaux peut servir à reconnaître ce dernier sel.

L'oxalate de chaux a été trouvé dans les suints de mouton et d'alpaca. (M. CHEVREUL.)

L'oxalate de chaux se rencontre constamment dans l'urine des herbivores. On en trouve assez souvent dans l'urine de l'homme sain. C'est surtout l'urine du matin qui laisse déposer des cristaux de ce sel cal-

caire ; mais il arrive également qu'il ne cristallise qu'un certain nombre d'heures après l'émission : il se trouve donc dissous dans l'urine.

L'oxalate de chaux se trouve dans l'économie à l'état cristallin. La forme des cristaux est des plus nettes, mais ces cristaux sont très petits ; aussi pendant longtemps ils ont échappé à l'observation. Ce sont des octaèdres dérivant du système cubique ; ils sont brillants, incolores, se laissent facilement traverser par la lumière ; ils sont très nettement limités, à arêtes vives, mais ils prennent des aspects variés, suivant la position dans laquelle ils se présentent à l'observateur. On trouve quelquefois les octaèdres d'oxalate de chaux aplatis ou allongés et étroits. Ce n'est que lorsqu'ils roulent entraînés par un courant de liquide que l'on peut bien apercevoir cet aplatissement. On en voit alors quelques-uns dont les arêtes sont tronquées, remplacés par de petites facettes de décroissement. (MM. Robin et Verdeil.)

L'oxalate de chaux sert, dans l'analyse, à distinguer la chaux de la magnésie : les sels de magnésie ne sont jamais précipités par un oxalate en présence d'un sel ammoniacal, tandis que la chaux est séparée complétement à l'état d'oxalate.

Oxalate de magnésie. $MgO,C^2O^3,2HO$. — Ce sel est blanc ; il présente l'aspect d'une poudre. Il est peu soluble dans l'eau.

On l'obtient en précipitant un sel de magnésie par de l'oxalate neutre de potasse.

L'oxalate de magnésie se combine avec la potasse ou l'ammoniaque, et forme deux oxalates doubles.

Oxalate de magnésie et de potasse. $(MgO,C^2O^3),(KO,C^2O^3),6HO$. — Ce sel est blanc ; il se présente sous la forme de mamelons. Ces mamelons sont efflorescents à l'air, insolubles dans l'eau froide, et décomposables par l'eau chaude.

On les obtient en faisant bouillir une dissolution d'oxalate de potasse avec de l'oxalate de magnésie nouvellement préparé. (M. Kayser.)

Oxalate de magnésie et d'ammoniaque. $(MgO,C^2O^3)^3,(AzH^3,HO,C^2O^3),2HO$. — Cet oxalate double cristallise en mamelons comme le précédent. Il est soluble dans l'eau.

On le prépare en mélangeant une dissolution de chlorure de magnésium avec une dissolution ammoniacale d'oxalate d'ammoniaque.

On l'obtient encore en saturant, par de la magnésie, une dissolution bouillante de bi-oxalate d'ammoniaque. (M. Kayser.)

Oxalate d'alumine. — Ce sel est gélatineux et transparent. Il rougit le tournesol, tombe en déliquescence quand on l'expose à l'air, et se boursoufle par l'action de la chaleur.

On le prépare en faisant dissoudre de l'alumine dans de l'acide oxalique.

L'oxalate d'alumine se combine avec la strontiane et forme un sel double d'alumine et de strontiane.

Une combinaison du même genre se produit avec la baryte. (M. Rees-Reece.)

Oxalate de manganèse. — L'oxalate de manganèse est rose, il présente l'aspect d'une poudre cristalline. Ce sel contient 5 équivalents d'eau de cristallisation ; il est presque insoluble dans l'eau.

On le prépare en traitant du carbonate de manganèse par de l'acide oxalique, ou en versant de l'acide oxalique dans un sel de protoxyde de manganèse.

Soumis à l'action de la chaleur, à 120°, il se décompose, dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, et laisse un résidu de protoxyde de manganèse. L'oxalate de manganèse se combine avec l'oxalate de potasse, et forme un oxalate de potasse et de manganèse qui est cristallisé, et de couleur rose.

Oxalate de manganèse et d'ammoniaque. $(MnO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),4HO$. — Ce sel double est efflorescent à l'air ; il est peu soluble dans l'eau.

On le prépare en faisant dissoudre l'oxalate de manganèse dans l'oxalate neutre d'ammoniaque. (M. Winkelblech.)

Oxalate de fer. — Ces sels sont remarquables par leur grande solubilité quand ils contiennent un excès d'acide. L'oxalate de protoxyde de fer paraît être plus soluble que le sel au maximum. Aussi, pour enlever une tache de rouille, on commence par faire bouillir le sel d'oseille avec de l'étain métallique. L'oxalate d'étain, qui se forme ainsi, réduit le peroxyde de fer et facilite sa dissolution.

Oxalate neutre de protoxyde de fer. — L'oxalate neutre de protoxyde de fer existe dans la nature. C'est le sel que les minéralogistes appellent *humboldtite*, ou *fer oxalaté ;* sa densité est égale à 1,4. Chauffé au rouge, il se décompose complétement et laisse un résidu de protoxyde de fer mêlé d'un peu de fer métallique. Le résidu est pyrophorique.

La composition de la humboldtite est représentée par la formule $FeO,C^2O^3,HO^{\frac{1}{2}}$.

On l'obtient dans les laboratoires, sous la forme de cristaux jaunes et brillants, très peu solubles dans l'eau, en faisant dissoudre du fer dans de l'acide oxalique. On le produit aussi en précipitant du sulfate de protoxyde de fer par de l'acide oxalique, ou par de l'oxalate neutre de potasse.

Oxalate acide de protoxyde de fer. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes d'une couleur jaune verdâtre. Il est efflorescent à l'air et très soluble dans l'eau.

On le prépare en faisant dissoudre dans l'acide oxalique une quantité de fer insuffisante pour saturer complétement l'acide. (M. Barreswil.)

Oxalate de peroxyde de fer. — Ce sel est jaune, pulvérulent. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'acide oxalique,

La dissolution de l'oxalate de peroxyde de fer se colore en jaune verdâtre quand on l'expose à la radiation solaire, et ne tarde pas à laisser déposer des cristaux d'oxalate de protoxyde de fer.

Pour préparer l'oxalate de peroxyde de fer, on fait dissoudre l'hydrate de peroxyde de fer dans l'acide oxalique ; ou bien on précipite par ce même acide du sulfate de peroxyde de fer.

L'oxalate de peroxyde de fer se combine avec les oxalates alcalins et forme des oxalates doubles.

Oxalate de peroxyde de fer et de potasse. $(Fe^2O^3,3C^2O^3),(KO,C^2O^3)^3,6HO$. — Ce sel est isomorphe avec l'oxalate double de chrôme et de potasse (modification bleue). Il cristallise en prismes aplatis d'un beau vert-émeraude. Ces cristaux s'effleurissent à l'air, et se transforment par l'action de la lumière en oxalate de protoxyde de fer. (M. H. Kopp.)

Oxalate de fer et de soude. $(Fe^2O^3,3C^2O^3),(NaO,C^2HO^3)^3,6HO$. — Ce sel double peut cristalliser. Il est assez soluble dans l'eau.

Oxalate de fer et d'ammoniaque. $(Fe^2O^3,3C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3)^3$. — Ce sel est d'un blanc verdâtre ; il cristallise sous la forme de petits octaèdres à base rhomboïdale. La lumière le transforme en oxalate de protoxyde de fer.

On le prépare en faisant dissoudre à chaud de l'hydrate de peroxyde de fer dans du bi-oxalate d'ammoniaque. Il cristallise par le refroidissement de la liqueur. (M. Bussy.)

Oxalate de fer et de baryte. $(Fe^2O^3,3C^2O^3),(BaO,C^2O^3)^3,6HO$. — Cet oxalate double cristallise en aiguilles soyeuses, d'un jaune verdâtre.

On l'obtient en mélangeant de l'oxalate double de fer et d'ammoniaque avec du chlorure de baryum.

Oxalate de fer et de strontiane. $(StO,C^2O^3),(Fe^2O^3,3C^2O^3)^3,18HO$. — Ce sel s'obtient par la même méthode.

Oxalate de chrôme. — L'aspect sous lequel se présente l'oxalate de chrôme varie avec la méthode qu'on a employée pour le préparer.

On obtient l'oxalate de chrôme sous la forme d'une poudre colorée en vert pâle, quand on précipite le chlorure de chrôme par l'oxalate d'ammoniaque.

L'oxalate de chrôme que l'on produit en faisant dissoudre, à chaud, de l'oxyde de chrôme hydraté dans de l'acide oxalique, présente l'aspect d'une masse colorée en vert.

Enfin l'oxalate de chrôme que l'on prépare en faisant dissoudre, à froid, de l'oxyde de chrôme hydraté dans de l'acide oxalique, se présente sous la forme d'une masse colorée en noir violacé.

L'oxalate vert et l'oxalate rouge de chrôme se combinent avec les oxalates alcalins et forment deux séries de sels doubles, bleus et rouges.

Ces oxalates doubles ont pour formules générales :

$(Cr^2O^3,3C^2O^3),(MO,C^2O^3)^3$, sels bleus ;
$Cr^2O^3,3C^2O^3),(MO,C^2O^3)$, sels rouges.

Oxalate bleu de chrôme et de potasse. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(KO,C^2O^3)^3,6HO$. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes. Ces cristaux paraissent noirs par réflexion et bleus par transmission. Ils perdent 11 pour 100 d'eau à 100°.

L'oxalate de chrôme et de potasse est soluble dans l'eau et forme une dissolution qui paraît verte par réflexion et rouge par transmission.

Si l'on fait bouillir pendant quelque temps cette dissolution dans une capsule, elle laisse déposer une masse amorphe de couleur verte. Lorsqu'on fait dissoudre cette masse dans l'eau, on obtient une liqueur qui, soumise à l'évaporation libre, laisse déposer des cristaux d'oxalate bleu de chrôme et de potasse.

On prépare l'oxalate de chrôme et de potasse par deux méthodes différentes :

La première méthode consiste à saturer par l'oxyde de chrôme hydraté une dissolution bouillante de bi-oxalate de potasse. (M. Malaguti).

La seconde méthode consiste à faire dissoudre à chaud dans 1 partie d'eau :

Une partie de bichromate de potasse; 2 parties de bi-oxalate de potasse; 2 parties d'acide oxalique. (M. Gregory.)

Oxalate rouge de chrôme et de potasse. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(KO,C^2O^3),4HO$. — Ce sel cristallise en tables rhomboïdales de couleur rouge ; il est soluble dans 10 parties d'eau froide et forme une dissolution rouge. Cette dissolution se colore en vert quand on la fait bouillir, et laisse déposer une masse verte amorphe.

On prépare l'oxalate rouge de chrôme et de potasse en saturant par l'oxyde de chrôme hydraté une dissolution de quadroxalate de potasse. (M. Croft.)

Oxalate bleu de chrôme et de soude. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(NaO,C^2O^3)^3,9HO$. — Ce sel cristallise en tables hexagonales ou en prismes rhomboïdaux. Il paraît noir par réflexion et bleu par transmission.

On le prépare en saturant par l'oxyde de chrôme hydraté une dissolution bouillante de bi-oxalate de soude.

Oxalate bleu de chrôme et d'ammoniaque. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3)^3,6HO$. — Cet oxalate est isomorphe avec l'oxalate bleu de chrôme et de potasse. Il cristallise en paillettes de couleur bleue, qui sont solubles dans 1 partie d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante.

On obtient l'oxalate bleu de chrôme et d'ammoniaque en saturant, par l'oxyde de chrôme hydraté, une dissolution bouillante de bi-oxalate d'ammoniaque.

Oxalate rouge de chrôme et d'ammoniaque. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3).8HO$. — Ce sel se prépare en saturant par l'oxyde de chrôme hydraté une dissolution bouillante de quadroxalate d'ammoniaque.

Oxalate bleu de chrôme et de baryte. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(BaO,C^2O^3)^3,12HO$ et $18HO$. — Cet oxalate cristallise en petites aiguilles d'un violet foncé.

Il est à peine soluble dans l'eau froide, et soluble dans 30 parties d'eau bouillante.

On le prépare en versant un sel de baryte dans une dissolution d'oxalate bleu de chrôme et d'ammoniaque.

Oxalate bleu de chrôme et de chaux. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(CaO,C^2O^3)^3,18HO$ et $36HO$. — Ce sel cristallise en aiguilles d'un violet foncé; il est presque insoluble dans l'eau. (M. Rees-Reece.)

Oxalate bleu de chrôme et de plomb. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(PbO,C^2O^3)^3,15HO$. — Cet oxalate est d'un bleu grisâtre et pulvérulent.

On le produit en mélangeant une dissolution d'acétate de plomb avec une dissolution d'oxalate bleu de chrôme et de potasse.

Oxalate bleu de chrôme et d'argent. $(Cr^2O^3,3C^2O^3),(AgO,C^2O^3)^3,9HO$. — L'oxalate de chrôme et d'argent cristallise en aiguilles brillantes d'un bleu foncé. Ces aiguilles se dissolvent dans 65 parties d'eau froide et dans 9 parties d'eau bouillante.

On les obtient en abandonnant à lui-même un mélange d'azotate d'argent et d'oxalate de chrôme et de potasse.

Oxalate de zinc. $ZnO,C^2O^3,2HO$. — L'oxalate de zinc est blanc, insoluble dans l'eau; soluble dans l'acide chlorhydrique, dans l'ammoniaque et, à l'aide de la chaleur, dans le sel ammoniac. (M. Schindler.)

Oxalate de zinc et de potasse. $(ZnO,C^2O^3),(KO,C^2O^3),4HO$. — Cet oxalate cristallise en lames transparentes. Ces cristaux sont presque insolubles dans l'eau froide; ils se détruisent quand on les met en contact avec l'eau chaude et régénèrent de l'oxalate de zinc.

Pour préparer l'oxalate de zinc et de potasse, on met de l'oxalate de zinc en suspension dans une dissolution d'oxalate de potasse, et l'on fait bouillir ce mélange pendant quelque temps. (M. Kayser.)

Oxalate de zinc et d'ammoniaque. $(ZnO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3)^2,3HO$. — Cet oxalate est blanc; il se présente sous la forme de mamelons ou d'aiguilles fines. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau.

Pour préparer l'oxalate de zinc et d'ammoniaque, on fait digérer du carbonate de zinc avec une dissolution de bi-oxalate d'ammoniaque, ou bien on verse de l'acide oxalique dans une dissolution de chlorure de zinc contenant un excès d'ammoniaque. (M. Schlinder.)

Oxalate de cobalt. $CbO,C^2O^3,2HO$. — Cet oxalate est rose et pulvérulent; il est presque insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique, soluble dans l'ammoniaque et dans le bi-oxalate d'ammoniaque.

On le prépare en faisant digérer du carbonate de cobalt avec une dissolution d'acide oxalique.

Oxalate de protoxyde de cobalt et de potasse. — Cet oxalate est de couleur rose; il est insoluble dans l'eau.

On le produit en faisant dissoudre l'oxalate de cobalt dans une dissolution d'oxalate neutre de potasse.

Oxalate de protoxyde de cobalt et d'ammoniaque. — Ce sel forme des cristaux roses qui sont presque insolubles dans l'eau froide.

On l'obtient en faisant dissoudre, à chaud, l'oxalate de protoxyde de cobalt dans une dissolution de bi-oxalate d'ammoniaque.

(M. WINKELBLECH.)

Oxalate de sesqui-oxyde de cobalt ammoniacal. $Cb^2O^3,3C^2O^3,6AzH^3,3HO$. — Cet oxalate forme des cristaux d'un rouge foncé. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on les fait bouillir avec de la potasse, ils dégagent de l'ammoniaque et laissent précipiter un oxyde de cobalt de couleur brune.

On obtient l'oxalate de sesqui-oxyde de cobalt ammoniacal en laissant évaporer librement à l'air une dissolution d'oxalate de cobalt dans l'ammoniaque. (M. L. GMELIN.)

Oxalate de nickel. — $NiO,C^2O^3,2HO$. — L'oxalate de nickel est vert, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, les sels ammoniacaux et dans l'oxalate de potasse, avec lequel il forme un sel double cristallisable. (M. WINKELBLECH.)

Oxalate de protoxyde d'étain. SnO,C^2O^3. — L'oxalate d'étain cristallise en aiguilles brillantes. Ces aiguilles sont anhydres, insolubles dans l'eau froide, et décomposables par l'eau bouillante.

Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et laisse du protoxyde d'étain pur.

On prépare l'oxalate d'étain en versant de l'acétate de protoxyde d'étain dans une dissolution bouillante d'acide oxalique; le sel se dépose pendant le refroidissement de la liqueur.

L'oxalate d'étain se combine avec les oxalates alcalins et forme des sels doubles.

Oxalate de protoxyde d'étain et de potasse. $(SnO,C^2O^3),(KO,C^2O^3),HO$.— Ce sel se présente sous des aspects différents, selon qu'il a été préparé à froid ou à chaud.

Si l'on traite, à froid, une dissolution de bi-oxalate de potasse par un excès de protoxyde d'étain hydraté, on obtient des cristaux volumineux et incolores d'oxalate d'étain et de potasse. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau froide, et forment une dissolution qui se trouble au bout de quelque temps.

Si la dissolution de l'hydrate de protoxyde d'étain a été faite à chaud, l'oxalate d'étain et de potasse est tantôt blanc et gélatineux, tantôt complétement noir.

Oxalate de protoxyde d'étain et de soude $(SnO,C^2O^3),(KO,C^2O^3)$. — Ce sel se prépare comme le précédent; il est anhydre, soluble dans l'eau, et forme une dissolution qui se trouble quand on l'abandonne à elle-même.

Oxalate d'étain et d'ammoniaque. $(SnO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),HO$. — Cet

oxalate cristallise sous la même forme que l'oxalate d'étain et de potasse. Il fond quand on le chauffe, et fait explosion si la température s'élève beaucoup.

On l'obtient en faisant dissoudre l'hydrate de protoxyde d'étain dans le bi-oxalate d'ammoniaque. (M. Bouquet.)

Oxalate neutre de plomb. PbO,C^2O^3. — Ce sel est insoluble dans l'eau, l'acide acétique, l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque.

Il est soluble dans l'acide azotique, et dans des dissolutions bouillantes d'azotate, de chlorhydrate, ou de succinate d'ammoniaque.

Lorsqu'on le soumet, dans une cornue, à une température de 300°, il se décompose, dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dans le rapport de 3 volumes à 1 volume, et laisse un résidu de sous-oxyde de plomb (Pb^2O) :

$$4(PbO,C^2O^3) = 6CO^2 + 2CO + 2Pb^2O.$$

(Dulong, Pelouze.)

Sous-oxalate de plomb. $(PbO)^3,C^2O^3$.— Ce sel cristallise sous la forme de lames incolores. Ces cristaux se décomposent au contact de l'air en carbonate et en oxalate neutre de plomb.

On prépare le sous-oxalate de plomb par trois procédés différents :

1° On précipite du sous-acétate de plomb par de l'oxalate neutre d'ammoniaque.

2° On ajoute de l'oxalate neutre de plomb dans une dissolution d'acétate de plomb tribasique, et l'on fait bouillir ce mélange pendant un certain temps.

3° On verse une dissolution d'azotate ou d'acétate de plomb légèrement ammoniacale dans une dissolution bouillante d'oxamide.

Le sous-oxalate de plomb cristallise pendant le refroidissement de la liqueur.

Combinaison d'oxalate et d'azotate de plomb. $(PbO,C^2O^3),(PbO,AzO^5)$, 2HO. — Cette combinaison cristallise en tables hexagonales d'un éclat nacré.

Elle est décomposable par l'eau, surtout par l'eau chaude.

On l'obtient par différentes méthodes.

1° On mélange une dissolution étendue d'acide oxalique avec une dissolution d'acétate neutre de plomb, dans laquelle on a préalablement ajouté de l'acide azotique; ou bien on verse une dissolution d'acétate de plomb dans un mélange d'acide azotique et d'acide oxalique.

2° On mélange une dissolution d'oxalate de plomb avec une dissolution concentrée d'azotate de plomb, et l'on fait bouillir ce mélange.

Oxalate neutre de bismuth. $Bi^2O^3,3C^2O^3,3HO$. — Ce sel peut être obtenu en cristaux incolores. L'eau bouillante le transforme en sous-oxalate de bismuth cristallisé.

On prépare l'oxalate neutre de bismuth en faisant dissoudre l'oxyde de bismuth hydraté dans l'acide oxalique.

Sous-oxalate de bismuth. — Ce sel est insoluble dans l'acide azotique et peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

On le prépare en faisant bouillir avec de l'eau de l'oxalate neutre de bismuth. (M. Boussingault.)

Sous-oxalate d'antimoine. $Sb^2O^3,2(C^2O^3),HO$. — L'oxyde d'antimoine étant très difficilement attaqué par l'acide oxalique, on a recours aux deux procédés suivants pour préparer le sous-oxalate d'antimoine :

1° On mélange de l'oxychlorure d'antimoine avec une dissolution d'acide oxalique, et l'on fait bouillir ce mélange.

2° On verse de l'acide chlorhydrique ou de l'acide oxalique dans une dissolution bouillante d'oxalate double de potasse ou d'antimoine. (M. Lassaigne.)

Oxalate d'antimoine et de potasse. $(Sb^2O^3,3C^2O^3),(KO,C^2O^3)^3,6HO$. — Ce sel cristallise en gros prismes obliques transparents, qui contiennent 20,19 pour 100 d'eau, et en perdent 9,5 pour 100, quand on les dessèche à 100°.

Ils sont assez solubles dans l'eau, et forment une dissolution qui se trouble quand on l'étend d'eau. Cette dissolution rougit le tournesol.

Pour préparer l'oxalate d'antimoine et de potasse, on mélange un excès d'oxyde d'antimoine avec une dissolution de bi-oxalate de potasse, et l'on fait bouillir ce mélange. (M. Bussy.)

Oxalate d'antimoine et d'ammoniaque. $(SB^2O^3,3C^2O^3),3(AzH^3,HO,C^2O^3)$. — On l'obtient en dissolvant de l'oxyde d'antimoine dans une dissolution de bi-oxalate d'ammoniaque.

Oxalate de cuivre. CuO,C^2O^3. — Ce sel est d'un bleu verdâtre très pâle ; il est insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'acide oxalique.

Il se combine facilement avec les oxalates alcalins.

Oxalate de cuivre et de potasse $(CuO,C^2O^3),(KO,C^2O^3),2HO$ et $4HO$. — Cet oxalate cristallise sous deux formes différentes : tantôt il se présente en rhomboèdres de couleur bleue, qui contiennent 2 équivalents d'eau ; tantôt il affecte la forme d'aiguilles aplaties, qui renferment 4 équivalents d'eau. Quelle que soit leur forme, ces cristaux sont toujours décomposés par l'eau, qui en sépare de l'oxyde de cuivre.

Oxalate de cuivre et de soude $(CuO,C^2O^3),(NaO,C^2O^3),2HO$. — Ce sel cristallise en aiguilles aplaties d'un bleu de ciel foncé.

Oxalate de cuivre et d'ammoniaque $(CuO,C^2O^3).(AzH^3,HO,C^2O^3),2HO$. — Cet oxalate cristallise en paillettes rhomboïdales d'un bleu de ciel. Ces paillettes sont inaltérables à l'air.

On produit ce sel en faisant dissoudre l'oxalate de cuivre dans l'oxalate d'ammoniaque, ou bien l'oxyde de cuivre dans le bi-oxalate d'ammoniaque.

On obtient la même combinaison avec un seul équivalent d'eau (CuO, C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),HO, en évaporant une dissolution d'oxalate de cuivre dans l'ammoniaque. Elle cristallise alors en prismes hexagonaux aplatis, qui sont efflorescents à l'air.

Un oxalate de cuivre ammoniacal $(CuO,C^2O^3)^2$,AzH^3, pulvérulent et d'un bleu d'azur, se forme quand on traite l'oxalate de cuivre par une quantité d'ammoniaque trop faible pour le dissoudre.

Oxalate de protoxyde d'uranium. $UO,C^2O^3,3HO$. — Cet oxalate est le précipité blanc verdâtre qu'on obtient lorsqu'on verse une dissolution d'acide oxalique dans du protochlorure d'uranium. Ce sel perd facilement dans le vide 2 équivalents d'eau. (M. Péligot.)

Oxalate de protoxyde d'uranium et de potasse. — Ce sel présente l'aspect d'une poudre grise. Pour le préparer, on met en suspension un excès de protoxyde d'uranium nouvellement préparé dans une dissolution de bi-oxalate de potasse, et l'on fait bouillir le mélange.

Oxalate de protoxyde d'uranium et d'ammoniaque. (UO,C^2O^3),(AzH^3,HO, C^2O^3). — Ce sel double s'obtient en cristaux, quand on fait dissoudre à chaud l'hydrate de protoxyde d'uranium, récemment précipité, dans une dissolution de bi-oxalate d'ammoniaque. (M. Rammelsberg.)

Oxalate de peroxyde d'uranium. U^2O^3,C^2O^3. — Cet oxalate présente l'aspect de grains cristallins de couleur jaune. Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans 30 parties d'eau bouillante et dans les acides.

Il peut se combiner avec les oxalates alcalins.

On le prépare en versant de l'acide oxalique dans une dissolution chaude et concentrée d'azotate de potasse.

L'oxalate de peroxyde d'uranium se dépose pendant le refroidissement de la liqueur.

Oxalate de peroxyde d'uranium et de potasse (U^2O^3,C^2O^3),(KO,C^2O^3),3HO. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, et conservent encore leur eau de cristallisation à la température de 100°.

Oxalate de peroxyde d'uranium et d'ammoniaque (U^2O^3,C^2O^3),(AzH^3,HO, C^2O^3)4HO. — Ce sel cristallise en prismes transparents et de couleur jaune.

On le prépare en faisant dissoudre à chaud l'oxalate de peroxyde d'uranium dans de l'ammoniaque caustique. (M. Péligot.)

Oxalate de protoxyde de mercure. Hg^2O,C^2O^3,HO. — Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, et soluble dans l'acide azotique étendu.

On le prépare en versant une dissolution d'acide oxalique ou d'un oxalate dans un sel de mercure. (M. Harff.)

Oxalate neutre de peroxyde de mercure. HgO,C^2O^3,HO. — Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et dans l'acide oxalique.

Oxalate de peroxyde de mercure ammoniacal. $(HgO)^3,HgAzH^2,C^2O^3$. — D'après Gerhardt, la formule de cet oxalate serait : $AzHg^4O,C^2O^3,2HO$. Ce sel est l'oxalate de la base ammoniaco-mercurique ; il se forme quand on fait agir à froid du bi-oxyde de mercure sur une dissolution concentrée d'oxalate d'ammoniaque.

Ce sel détone par l'action de la chaleur. (M. MILLON.)

Oxalate d'argent. AgO,C^2O^3. — L'oxalate d'argent est blanc et pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique. Ce sel détone quand on le chauffe à 140°. Il est réduit par l'hydrogène, à la température de 100°, et transformé en un sel d'argent au minimum.

On le prépare en versant une dissolution d'acide oxalique dans l'azotate d'argent.

Oxalate de platine. — Il existe des oxalates de platine formés par le protoxyde et le deutoxyde de platine.

On obtient un oxalate de platine au minimum, en faisant dissoudre le platinate de soude dans l'acide oxalique.

Ce sel cristallise en aiguilles d'un rouge cuivré. (M. DŒBEREINER.)

On produit un sel au maximum, lorsqu'on dissout dans l'acide oxalique le précipité formé par la soude dans le bichlorure de platine. Cet oxalate de platine est jaune ; il cristallise en aiguilles dont la composition est encore inconnue. (BERGMANN.)

Les bases ammoniaco-platiniques forment avec l'acide oxalique des combinaisons dont nous avons parlé dans le volume précédent.

Oxalate de protoxyde de palladium. — Ce sel est un précipité jaune clair, que l'on produit en versant un oxalate alcalin dans une dissolution d'azotate de protoxyde de palladium.

Oxalate de palladium et d'ammoniaque $(PdO,C^2O^3),(AzH^3,HO,C^2O^3),2HO$. — On obtient ce sel sous deux formes différentes.

Il se dépose le plus souvent en prismes rhomboïdaux d'un jaune foncé, et parfois en aiguilles de même couleur, dont la composition ne diffère de celle des prismes que par la quantité d'eau (8 équivalents) qu'elles renferment. (M. KANE.)

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

OXAMIDE. $C^2O^2AzH^2$.

C^2.....	150,00	.....	27,27
O^2.....	200,00	.....	36,36
Az.....	175,00	.....	31,82
H^2.....	25,00	.....	4,55
	550,00		100,00

La distillation de l'oxalate neutre d'ammoniaque a été étudiée en 1830 par M. Dumas, qui fit ainsi la découverte importante de l'oxamide. Cette substance devint le *type* d'une classe de corps auxquels on applique la dénomination générale d'*amides*.

En soumettant à la distillation, dans une petite cornue de verre, l'oxalate neutre d'ammoniaque, ce sel devient opaque et laisse d'abord dégager de l'eau et de l'ammoniaque; les parties qui avoisinent les parois de la cornue fondent, se tuméfient et finissent par disparaître en laissant un résidu charbonneux. Il se dégage pendant cette distillation de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du cyanogène; on trouve dans le récipient de l'eau fortement chargée de carbonate d'ammoniaque qui tient en suspension une substance blanche et insoluble, qui est de l'oxamide.

On produit aussi l'oxamide en attaquant le cyanoferrure de potassium par l'acide azotique bouillant. (M. PLAYFAIR.)

En rapprochant la composition de l'oxamide $C^2O^2AzH^2$ de celle de l'oxalate d'ammoniaque anhydre AzH^3,HO,C^2O^3, on reconnaît que l'oxamide ne diffère du sel qui lui a donné naissance que par les éléments de 2 équivalents d'eau : on peut donc dire que pour transformer l'oxalate d'ammoniaque en oxamide, il suffit de lui enlever 2 équivalents d'eau.

On doit encore remarquer que l'oxamide peut être représentée par 2 équivalents d'eau et 1 équivalent de cyanogène :

$$C^2H^2AzO^2 = 2HO + C^2Az.$$

(M. MALAGUTI.)

La distillation de l'oxalate d'ammoniaque, et l'action de l'acide azotique sur le cyanoferrure de potassium, ne donnent que de très petites quantités d'oxamide. On l'obtient plus pure et avec beaucoup plus de facilité par un procédé qui consiste à mêler l'éther oxalique avec un excès d'ammoniaque liquide. Au bout de quelques instants, on voit se déposer une quantité considérable d'une poudre blanche d'un aspect cristallin, qui est de l'oxamide. On la recueille sur un filtre, et

on la lave avec de l'eau distillée, puis on la dessèche à une douce chaleur.

L'équation suivante rend compte de la formation de l'oxamide :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

L'oxamide est blanche, insipide, inodore, sans action sur les papiers réactifs ; elle est volatile, mais lorsqu'on la chauffe, elle éprouve cependant une décomposition partielle. L'eau bouillante la dissout en petite quantité et abandonne en se refroidissant des flocons blancs. L'alcool ne la dissout pas sensiblement.

L'oxamide est surtout caractérisée par la propriété de s'unir aux éléments de l'eau et de se transformer alors en oxalate d'ammoniaque.

Cette transformation se fait directement sous la seule influence de l'eau, dans la marmite de Papin, à la température de 124° (Henry et Plisson), ou indirectement sous l'influence des bases ou des acides : dans ce dernier cas, l'oxalate d'ammoniaque qui résulte de la transformation de l'oxamide se trouve décomposé.

La dissolution de chlore transforme l'oxamide en acide oxalique.

Lorsqu'on met l'oxamide en contact, à froid, avec une dissolution de potasse, elle ne paraît pas s'altérer, mais dès qu'on porte le mélange à l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, et l'acide oxalique reste en combinaison avec l'alcali.

Les acides et l'acide oxalique lui-même déterminent également la transformation de l'oxamide en oxalate d'ammoniaque en fixant 2 équivalents d'eau ; cependant l'acide azotique monohydraté n'attaque l'oxamide qu'avec difficulté ; l'acide sulfurique concentré que l'on fait chauffer avec de l'oxamide produit du sulfate d'ammoniaque et des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : ces deux corps proviennent évidemment de la décomposition de l'acide oxalique qui est régénéré.

Lorsqu'on chauffe de l'oxamide dans un tube ouvert, ce corps se volatilise et vient se déposer en cristaux confus dans la partie froide du tube ; mais si l'on fait passer des vapeurs d'oxamide à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'oxamide se décompose complétement en donnant naissance à du carbonate d'ammoniaque, de l'acide cyanhydrique, de l'oxyde de carbone et de l'urée. (M. Liebig.)

Le potassium chauffé avec l'oxamide la décompose avec une vive ignition en produisant du carbonate d'ammoniaque, de l'oxyde de carbone et du cyanure de potassium. (Lœvig.)

M. Dumas a proposé de considérer l'oxamide comme une combinaison de 2 équivalents d'oxyde de carbone $2CO = C^2O^2$ avec 1 équivalent du radical hypothétique AzH^2 qui, d'après Gay-Lussac et Thenard, s'unit au potassium et au sodium pour former des *amidures*. Ce radical AzH^2, qui a reçu le nom d'*amide* ou d'*amidogène*, se combinerait avec les mé-

taux à la manière du chlore, du brôme, de l'iode, etc., pour former les amides $KAzH^2$ — $NaAzH^2$; il s'unirait à l'oxyde de carbone pour constituer l'oxamide : $C^2O^2AzH^2$.

L'ammoniaque AzH^3 deviendrait, dans cette hypothèse, un hydrure d'amide H,AzH^2, ou une *hydrobase* qui, en présence des oxydes métalliques, formerait, à la manière des hydracides, de l'eau et des amidures métalliques.

Cette théorie est ingénieuse sans doute, mais elle présente l'inconvénient grave de faire admettre l'existence d'un radical AzH^2 qui n'a pas été isolé.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE BI-OXALATE D'AMMONIAQUE.

ACIDE OXAMIQUE. $C^4O^5AzH^2,HO = C^4H^3AzO^6$.

C^4	300,00		26,96
O^5	500,00		44,94
Az	175,00		15,73
H^2	25,00		2,24
HO	112,50		10,13
	1112,50		100,00

La découverte de l'acide oxamique est due à M. Balard.

Lorsqu'on distille au bain d'huile, à une température de 230° environ, du bi-oxalate d'ammoniaque, ce sel perd d'abord son eau de cristallisation, dégage ensuite de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, puis du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque : si la distillation n'a pas été poussée trop loin, on obtient un résidu presque uniquement composé d'oxamide et d'un acide soluble dans l'eau, qui est précisément l'acide oxamique ; en traitant cette liqueur acide par des dissolutions concentrées de sels de baryte ou de sels de chaux, il se fait des précipités cristallins d'oxamates de baryte ou de chaux dont on retire ensuite facilement l'acide oxamique en les décomposant par l'acide sulfurique.

En évaporant avec précaution la dissolution d'acide oxamique, on obtient cet acide sous la forme d'une poudre légèrement jaunâtre.

L'acide oxamique hydraté a pour formule

$$C^4O^5AzH^2,HO.$$

En rapprochant cette formule de celle qui représente le bi-oxalate d'ammoniaque

$$AzH^3,HO,(C^2O^3)^2,$$

et en négligeant les produits secondaires, on voit que, sous l'influence

de la chaleur, le bi-oxalate d'ammoniaque a perdu simplement 2 équivalents d'eau en se changeant en acide oxamique.

L'acide oxamique doit être considéré comme une amide acide, car il se transforme facilement par l'action de l'eau bouillante en bi-oxalate d'ammoniaque : il reprend ainsi les deux équivalents d'eau que la chaleur avait fait perdre à ce sel.

Lorsqu'on soumet l'acide oxamique à l'action de la chaleur, cet acide se décompose en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et se transforme en oxamide, comme l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4O^5AzH^2,HO}_{\text{Acide oxamique.}} = HO + CO + CO^2 + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}.$$

Cette réaction permet de supposer que dans la distillation de l'oxalate d'ammoniaque neutre, il se produit d'abord du bi-oxalate qui se change en acide oxamique, et que l'oxamide qui se forme ensuite provient de la décomposition de l'acide oxamique qui avait pris naissance en premier lieu.

OXAMATES.

L'acide oxamique est monobasique; les oxamates ont pour formule générale : $MO,C^4O^5AzH^2$.

Oxamate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^4O^5AzH^2$. — Ce sel cristallise en petits prismes groupés en étoiles, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

On les obtient en faisant bouillir une dissolution de sulfate d'ammoniaque dans laquelle on a mis en suspension de l'oxamate de baryte.

Oxamate de baryte. $BaO,C^4O^5AzH^2$. — Ce sel forme des cristaux incolores.

Oxamate d'argent. $AgO,C^4O^5AzH^2$. — L'oxamate d'argent cristallise en aiguilles soyeuses et incolores. Ces cristaux se décomposent par l'action de la lumière; l'argent métallique se régénère à la surface des aiguilles et les noircit.

Pour obtenir l'oxamate d'argent, on met l'oxamate de baryte en suspension dans une dissolution d'azotate d'argent, et l'on fait bouillir le mélange. L'oxamate d'argent se dépose pendant le refroidissement de la liqueur.

OXANILIDE. $C^{14}H^6AzO^2$.

L'oxanilide, ou *diphényloxamide*, cristallise en paillettes brillantes. Chauffée à 245°, elle entre en fusion ; à 320°, elle bout et se volatilise. Elle est insoluble dans l'eau et l'éther, très peu soluble dans l'alcool

absolu bouillant. Lorsqu'on la fait bouillir avec des solutions acides ou alcalines, elle ne se décompose pas; mais la potasse hydratée en fusion la décompose en produisant de l'oxalate de potasse et de l'aniline.

L'acide sulfurique concentré la décompose sans la noircir ; il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone en volumes égaux. L'acide azotique l'attaque à chaud en dégageant des vapeurs rutilantes.

On obtient l'oxanilide en chauffant au bain de sable, dans une cornue, l'oxalate neutre d'aniline. Ce sel fond d'abord, puis entre en ébullition; quand l'ébullition a cessé, on laisse refroidir; par le refroidissement, le résidu se prend en une masse cristalline qui est un mélange d'oxanilide et de formanilide. Pour séparer ces deux anilides, on épuise à froid par l'alcool; on dissout ainsi la formanilide, et l'oxanilide reste à l'état insoluble. On peut faire cristalliser cette dernière par sublimation ou par dissolution dans l'alcool anhydre et bouillant. (GERHARDT.)

Parmi les produits de la décomposition de la cyaniline par l'acide chlorhydrique, on trouve l'*oxanilamide* ou *phényloxamide* $C^{16}H^8Az^2O^4$, qui se présente sous forme de flocons d'un blanc de neige et d'un éclat satiné lorsqu'elle se sépare d'une solution alcoolique.

L'oxanilamide est volatile; elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La potasse concentrée la décompose, à la longue, en aniline, ammoniaque et oxalate de potasse. L'acide sulfurique concentré, en agissant sur elle, produit de l'acide sulfanilique, du sulfate d'ammoniaque, et il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

(M. HOFMANN.)

ACIDE OXANILIQUE. $C^{16}H^7AzO^6$.

L'acide oxanilique, ou *phényloxamique*, se présente sous forme de cristaux lamellaires. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose, dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, et il se produit de l'oxanilide très pure.

L'acide oxanilique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution rougit fortement le tournesol.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus décomposent l'acide oxanilique : il se forme de l'acide oxalique et un sel d'aniline. La potasse concentrée le décompose à l'ébullition : il se dégage de l'aniline et il se forme de l'oxalate de potasse.

L'acide oxanilique est monobasique ; les oxanilates ont pour formule générale $MO,C^{16}H^6AzO^5$, ils sont incolores.

On connaît les oxanilates d'ammoniaque, de baryte, de chaux, d'argent et d'aniline; ces sels ont pour formules :

Oxanilate d'ammoniaque ...	$AzH^3,HO,C^{16}H^6AzO^5$.
Bi-oxanilate d'ammoniaque.	$AzH^3,HO,(C^{16}H^6AzO^5)^2,HO$.
Oxanilate d'argent.....	$AgO,C^{16}H^6AzO^5$.
Bi-oxanilate d'aniline.....	$C^{12}H^7Az,HO,(C^{16}H^6Az^5)^2,HO$

On obtient l'acide oxanilique en mélangeant un grand excès d'acide oxalique avec de l'aniline, faisant fondre le mélange et le chauffant fortement pendant dix minutes environ. On obtient ainsi une masse brune qu'on fait bouillir avec de l'eau ; il reste comme résidu de l'oxanilide qu'on sépare par filtration ; la liqueur filtrée tient en dissolution l'excès d'acide oxalique, un peu de formanilide, et de l'acide oxanilique qui se dépose par le refroidissement sous forme de cristaux colorés en brun. Pour obtenir l'acide oxanilique à l'état de pureté, on dissout ces cristaux dans l'ammoniaque ; dans la liqueur ammoniacale on verse du chlorure de baryum qui produit un précipité d'oxanilate de baryte ; on lave ce précipité à l'eau froide et on le décompose par l'acide sulfurique, en ayant soin de n'en employer que la quantité strictement nécessaire ; on sépare le sulfate de baryte par filtration, et l'on concentre la liqueur filtrée afin d'obtenir l'acide oxanilique sous forme de cristaux.

(Laurent et Gerhardt.)

DIMÉTHYLOXAMIDE. $C^8H^8Az^2O^4$.

La diméthyloxamide cristallise en longues aiguilles entrelacées. Elle est volatile, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La potasse la décompose en oxalate de potasse et méthylamine.

On l'obtient en soumettant l'oxalate de méthylamine à la distillation, ou bien en traitant l'éther oxalique par la méthylamine. (M. Wurtz.)

DIÉTHYLOXAMIDE. $C^{12}H^{12}Az^2O^4$.

La diéthyloxamide cristallise en belles aiguilles ; elle est volatile : l'eau et l'alcool la dissolvent ; la potasse la dédouble, en l'hydratant, en éthylamine et en acide oxalique qui reste uni à la potasse.

On l'obtient comme la méthylamine, soit en traitant l'éther oxalique par l'éthylamine, soit en chauffant l'oxalate d'éthylamine. (M. Wurtz.)

DIAMYLOXAMIDE. $C^{24}H^{24}Az^2O^4$.

Elle cristallise en aiguilles très fines entrelacées et douées d'un éclat soyeux. Soumise à l'action de la chaleur, elle entre en fusion à 139°, puis se volatilise si l'on continue à chauffer. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant.

On l'obtient en faisant réagir l'amylamine sur l'éther oxalique.

(M. Wurtz.)

ACIDE MÉTHYLOXAMIQUE. $C^6H^5AzO^6$. — ACIDE ÉTHYLOXAMIQUE. $C^8H^7AzO^6$.

On obtient ces acides, entre autres produits, lorsqu'on soumet les oxalates acides de méthylamine et d'éthylamine à la distillation.

(M. Wurtz.)

ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE. $C^4H^3O^3$.

C^4	300,00		47,05
H^3	37,50		5,90
O^3	300,00		47,05
	637,50		100,00

Cet acide a été découvert en 1852 par Gerhardt.

La méthode que Gerhardt a employée pour préparer l'acide acétique anhydre est générale, et lui a permis d'obtenir un grand nombre d'acides anhydres : cette découverte présente donc une haute importance.

PROPRIÉTÉS.

L'acide acétique anhydre est liquide, incolore et très mobile. Son odeur est caractéristique. Elle rappelle à la fois celle de l'acide acétique concentré et celle des fleurs d'aubépine. Sa densité, prise à la température de 20°,5, est égale à 1,073 ; elle se rapproche donc beaucoup de la densité de l'acide acétique hydraté, à son maximum de concentration.

L'acide acétique anhydre est très avide d'eau ; aussi doit-on le renfermer dans des flacons bien bouchés. Cependant, lorsqu'on le verse dans l'eau, il tombe au fond du vase sous la forme de gouttelettes oléagineuses, et ces gouttelettes ne se dissolvent que si l'on agite ou si l'on chauffe le mélange.

L'acide acétique anhydre bout à 137°,5, sous la pression de 0^m,760, et répand des vapeurs qui irritent vivement les yeux. La densité de ces vapeurs est égale à 3,47.

L'acide acétique anhydre se combine avec l'acide sulfurique fumant, et forme un acide double, qui produit un précipité gommeux dans les sels de plomb.

Le potassium attaque énergiquement l'acide acétique anhydre. Dans cette réaction il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du bi-acétate de potasse anhydre qui détermine, en cristallisant, la solidification de la masse. Il se produit en outre un liquide huileux qui communique une odeur très agréable à ce résidu cristallin. Ce liquide est encore peu connu ; il est soluble dans l'eau et paraît retarder beaucoup la dissolution de l'acide acétique anhydre.

On l'extrait facilement de la masse, en saturant par du carbonate de soude l'excès d'acide qu'elle contient.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange d'acide acétique anhydre et de grenaille de zinc, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient du bi-acétate de zinc anhydre. Ce sel se dépose en cristaux microscopiques à la surface du métal et arrête bientôt l'action de l'acide. Il se forme encore dans cette réaction une certaine quantité du liquide huileux dont

nous avons parlé plus haut. Ce liquide communique son odeur au gaz hydrogène, et colore en bleu la flamme de ce gaz.

L'acide acétique anhydre dissout le protochlorure de phosphore. Cette dissolution chauffée à 65°, dans un tube fermé à la lampe, donne du chlorure d'acétyle et de l'acide phosphoreux anhydre :

$$6(C^4H^3O^3) + 2(PhCl^3) = 6(C^4H^3O^2Cl) + 2(PhO^3).$$

PRÉPARATION.

La préparation de l'acide acétique anhydre est fondée sur une suite de réactions que nous allons exposer.

On a vu que l'action du perchlorure de phosphore sur un acide organique monobasique détermine la formation d'un chlorure du radical de cet acide :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{PhCl^5}_{\text{Perchlorure de phosphore.}} = \underbrace{PhO^2Cl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} + HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}}.$$

On a reconnu que l'action de l'oxychlorure de phosphore sur un sel dont l'acide est monobasique donne le même résultat; on a en effet :

$$\underbrace{3(NaO,C^{14}H^5O^3)}_{\text{Benzoate de soude.}} + \underbrace{PhO^2Cl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} = \underbrace{(NaO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate de soude.}} + \underbrace{3(C^{14}H^5O^2Cl)}_{\text{Chlorure de benzoïle.}}.$$

De même si l'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acétate de potasse, on obtiendra du chlorure d'acétyle :

$$\underbrace{3(KO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate neutre de potasse.}} + \underbrace{PhO^2Cl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} = \underbrace{(KO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate de potasse.}} + \underbrace{3(C^4H^3O^2Cl)}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}.$$

Or, quand le chlorure d'acétyle et l'acétate de potasse se trouvent en présence, une double décomposition s'opère; le chlore s'unit au potassium, et il se forme de l'acide acétique anhydre :

$$\underbrace{3(C^4H^3O^2Cl)}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{3(KO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate neutre de potasse.}} = 3KCl + \underbrace{6(C^4H^3O^3)}_{\text{Acide acétique anhydre.}}.$$

On conçoit donc qu'en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur un excès d'acétate de potasse, le chlorure d'acétyle qui se produit se transforme, sous l'influence de cet excès d'acétate alcalin, en acide acétique anhydre.

On peut encore obtenir l'acide acétique anhydre en faisant agir du chlorure de benzoïle sur l'acétate de potasse. Il se forme d'abord du chlorure de potassium et de l'acétate de benzoïle :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{(KO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate neutre de potasse.}} = KCl + \underbrace{(C^{14}H^5O^3,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de benzoïle.}}.$$

Puis, sous l'influence de la chaleur, l'acétate de benzoïle se dédouble en acide benzoïque anhydre et en acide acétique anhydre :

$$\underbrace{(C^{14}H^5O^3, C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de benzoïle.}} = \underbrace{C^{14}H^5O^3}_{\text{Acide benzoïque anhydre.}} + \underbrace{C^4H^3O^3}_{\text{Ac. acétique anhydre.}}.$$

On opère la séparation de ces deux acides anhydres en distillant le mélange.

L'appareil dans lequel on prépare l'acide acétique anhydre se compose d'une cornue tubulée, munie d'une allonge et d'un récipient convenablement disposé pour être refroidi.

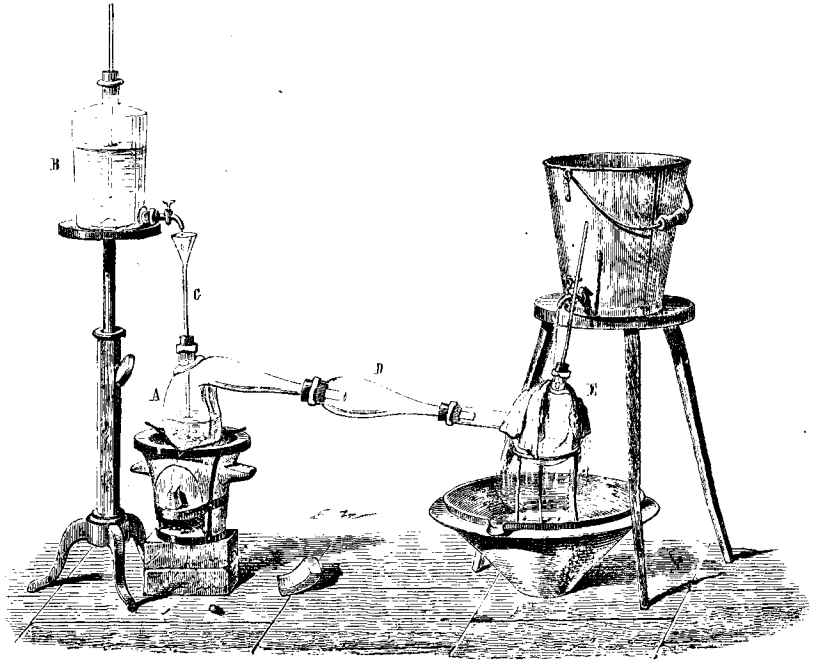


Fig. 43.

On introduit l'acétate de potasse fondu dans la cornue A (*fig.* 43) ; puis, à l'aide d'un tube effilé C fixé par un bouchon dans la tubulure de la cornue, on fait tomber goutte à goutte l'oxychlorure de phosphore, contenu dans le flacon à écoulement constant B, sur l'acétate de potasse.

La masse s'échauffe, et il passe à la distillation un mélange de chlorure d'acétyle et d'oxychlorure de phosphore qui viennent se condenser dans le ballon tubulé E, réuni à la cornue A par l'allonge D et refroidi par un filet d'eau.

Cette action diminue d'abord, et s'arrête complétement quand on a employé une quantité d'oxychlorure de phosphore équivalente au quart environ de l'acétate de potasse.

On chauffe alors, et l'acide acétique anhydre passe à la distillation.

Cet acide n'est pas encore parfaitement pur; il est nécessaire de le rectifier sur de l'acétate de potasse.

On emploie le même appareil pour préparer l'acide acétique anhydre par l'action du chlorure de benzoïle sur l'acétate de potasse.

Dans ce cas, après avoir introduit dans la cornue l'acétate de potasse fondu, on fait tomber goutte à goutte, par le tube effilé, le chlorure de benzoïle sur l'acétate de potasse, puis on distille ce mélange.

ACIDE ACÉTIQUE HYDRATÉ. $C^4H^3O^3,HO$.

C^4.....	300,00	.....	40,00
H^3.....	37,50	.....	5,00
O^3.....	300,00	.....	40,00
HO.....	112,50	.....	15,00
	750,00		100,00

Cet acide est un des plus importants de la chimie organique : il existe en abondance dans l'organisation végétale; on peut le produire artificiellement par un grand nombre de procédés différents. L'acide acétique libre, ou les acétates, sont employés dans plusieurs industries, et l'acide acétique présente dans ses réactions la netteté des acides minéraux.

L'acide acétique doit être considéré comme un acide monobasique. On connaît un grand nombre d'acétates basiques, mais les équivalents des différentes bases, en réagissant sur l'acide acétique hydraté, ne déplacent qu'un équivalent d'eau.

La formule de l'acide acétique démontre que dans cet acide le rapport de l'oxygène et de l'hydrogène est précisément le même que dans l'eau. On avait pensé pendant longtemps que les corps neutres pouvaient seuls présenter cette constitution; mais l'analyse de l'acide acétique, faite d'une manière très précise par Gay-Lussac et Thenard, est venue démontrer que cette observation n'était pas exacte. On verra, du reste, que l'acide acétique n'est pas le seul acide qui contienne l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes proportions que l'eau.

PROPRIÉTÉS.

L'acide acétique hydraté cristallise en lames ou en tables hexagonales qui restent solides jusqu'à la température de 17°; à cette température, elles entrent en fusion et forment un liquide incolore, d'une densité égale à 1,0635.

L'odeur de l'acide acétique est caractéristique; sa saveur est mordante; il est aussi corrosif que les acides minéraux les plus énergiques.

L'acide acétique est soluble dans l'eau en toutes proportions; il entre en ébullition à 120°. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

La densité de vapeur de l'acide acétique, déterminée à la température

de 152°, est représentée par le nombre 2,78, qui correspond à 3 volumes; à la température de 230°, elle est égale au nombre 2,09, qui correspond à 4 volumes; elle ne fait donc pas exception aux condensations ordinaires des vapeurs. (M. CAHOURS.)

La tension de cette vapeur est de $0^m,0077$ à 15°, de $0^m,0145$ à 22°, et de $0^m,032$ à 32°.

L'acide acétique présente une propriété qui le distingue de quelques acides végétaux; il ne précipite pas l'albumine et dissout la fibrine.

L'acide acétique, en présence de l'eau et de l'alcool, donne lieu à des réactions qui sont dignes d'intérêt.

L'acide acétique monohydraté augmente de densité lorsqu'on le dissout dans une certaine quantité d'eau. Nous avons dit précédemment que la densité de l'acide monohydraté est représentée par le nombre 1,0635; lorsqu'on mélange 77,2 de cet acide avec 28,8 d'eau, sa densité devient 1,073 et correspond à $C^4H^3O^3,HO + 2HO$.

C'est à ce point que l'acide acétique présente son maximum de densité, et lorsqu'on l'étend de son poids d'eau, il a la même densité que lorsqu'il est monohydraté.

Ces résultats sont représentés dans la table suivante :

Acide acétique cristallisable.	Densité.	Acide acétique cristallisable.	Densité.	Acide acétique cristallisable.	Densité.	Acide acétique cristallisable.	Densité.
100	1,0635	74	1,072	48	1,058	23	1,032
99	1,0655	73	1,072	47	1,056	22	1,031
98	1,067	72	1,071	46	1,055	21	1,029
97	1,068	71	1,071	45	1,055	20	1,027
96	1,069	70	1,070	44	1,054	19	1,026
95	1,070	69	1,070	43	1,053	18	1,025
94	1,0706	68	1,070	42	1,052	17	1,024
93	1,0708	67	1,069	41	1,0515	16	1,023
92	1,0716	66	1,069	40	1,0513	15	1,022
91	1,0721	65	1,068	39	1,050	14	1,020
90	1,0730	64	1,068	38	1,049	13	1,018
89	1,0730	63	1,068	37	1,048	12	1,017
88	1,0730	62	1,067	36	1,047	11	1,016
87	1,0730.	61	1,067	35	1,046	10	1,015
86	1,0730	60	1,067	34	1,045	9	1,013
85	1,0730	59	1,066	33	1,044	8	1,012
84	1,0730	58	1,066	32	1,0424	7	1,010
83	1,0730	57	1,065	31	1,041	6	1,008
82	1,0730	56	1,064	30	1,040	5	1,0067
81	1,0732	55	1,064	29	1,039	4	1,0055
80	1,0735	54	1,063	28	1,038	3	1,004
79	1,0735	53	1,063	27	1,036	2	1,002
78	1,0732	52	1,062	26	1,035	1	1,001
77	1,0732	51	1,061	25	1,034	0	1,000
76	1,073	50	1,060	24	1,033		
75	1,072	49	1,059				

(M. MOHR.)

Cette table démontre clairement que la densité de l'acide acétique ne peut jamais servir à reconnaître le degré de concentration de cet acide. Le procédé d'analyse que l'on emploie pour apprécier l'acidité du vinaigre consiste à déterminer la proportion de base que sature une certaine quantité d'acide, après s'être assuré toutefois que l'acide acétique n'a pas été mélangé avec l'acide sulfurique ou tout autre acide minéral qui en augmente la force.

Les affinités de l'acide acétique peuvent être paralysées par l'alcool ; à tel point qu'un mélange d'alcool et d'acide acétique ne rougit plus le papier de tournesol et ne décompose pas certains carbonates. (PELOUZE.)

L'acide acétique monohydraté n'attaque pas le carbonate de chaux ; il n'agit sur ce sel qu'en présence d'une certaine quantité d'eau.

L'acide acétique est décomposé sous l'influence d'une température élevée : si l'on fait passer sa vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, il se décompose en eau, en acide carbonique et en un corps qui diffère de l'acide acétique hydraté par 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'acide carbonique : ce corps est nommé *acétone* ou *esprit pyro-acétique ;* il a pour formule $C^6H^6O^2$:

$$2(C^4H^3O^3,HO) = C^6H^6O^2 + 2HO + 2CO^2.$$

A une température très élevée, l'acide acétique se décompose complétement, et produit des gaz inflammables, de l'acétone, de la naphtaline,

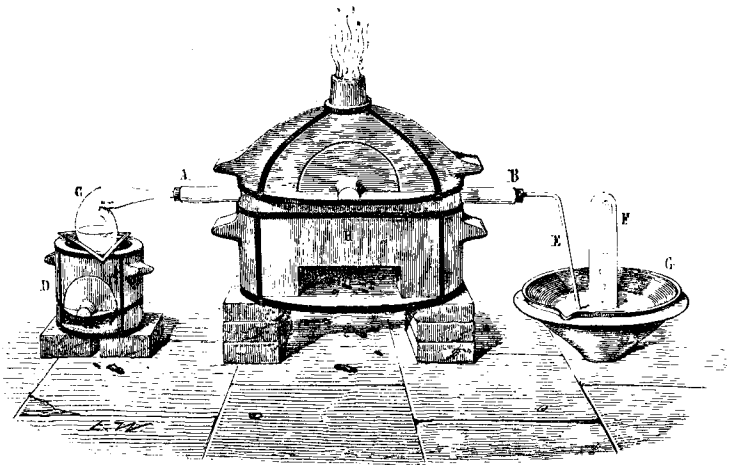


Fig. 44.

C, cornue contenant de l'acide acétique et chauffée par le fourneau D. — AB, tube de porcelaine contenant de la mousse de platine et placé dans le fourneau H, où il est chauffé au rouge. — E, tube recourbé venant se rendre sous l'éprouvette F, qui repose dans un vase plein d'eau G.

de l'acide phénique, de la benzine et un résidu de charbon ; mais cette décomposition est longue et difficile, et il faut, pour l'effectuer d'une

manière complète, faire passer un grand nombre de fois les vapeurs de cet acide à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Cette grande stabilité de l'acide acétique explique d'ailleurs sa présence parmi les produits de la distillation des matières organiques. Si l'on fait passer des vapeurs d'acide acétique sur de la mousse de platine chauffée au rouge (*fig.* 44), l'acide se dédouble alors nettement en donnant des volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène protocarboné :

$$C^4H^4O^4 = 2CO^2 + C^2H^4.$$

Le chlore attaque l'acide acétique, lui enlève son hydrogène et entre dans le composé organique en remplaçant les équivalents d'hydrogène qu'il a soustraits.

Il se produit ainsi deux acides chlorés, l'*acide chloracétique* et l'*acide trichloracétique*, qui seront examinés plus loin.

En traitant l'acide trichloracétique par du potassium qui s'empare du chlore et restitue l'hydrogène, on régénère l'acide acétique.

(M. Melsens.)

Le protochlorure de phosphore réagit à 40° sur l'acide acétique hydraté et produit de l'acide phosphoreux hydraté et du chlorure d'acétyle :

$$3(C^4H^3O^3,HO) + PhCl^3 = 3(C^4H^3O^2Cl) + PhO,3HO.$$

L'acide sulfurique, à divers degrés de concentration, réagit de différentes manières sur l'acide acétique.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique, on obtient un dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

Un mélange d'un excès d'acide de Nordhausen et d'acide acétique donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux presque pur.

Enfin si l'on met de l'acide acétique en contact avec de l'acide sulfurique anhydre, il ne se dégage plus d'acide sulfureux ; l'acide acétique perd 2 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel acide qui a été nommé *acide sulfacétique*. (M. Melsens.)

Les dissolutions de sels de sesquioxyde de fer ne sont pas sensiblement modifiées par une addition d'acide acétique ; cependant si l'on sature l'acide par l'ammoniaque, la liqueur se colore en rouge de sang assez intense. Les acides libres, à l'exception de l'acide acétique, détruisent cette coloration rouge de sang, et reproduisent la teinte jaunâtre des dissolutions de sesquioxyde de fer ; un excès d'ammoniaque en précipite complétement le sesquioxyde. Cette réaction est un des caractères distinctifs de l'acide acétique. (M. H. Rose.)

Un mélange intime à équivalents égaux d'oxalate d'argent et d'iodure de méthylène, chauffé doucement, réagit avec énergie et donne un nou-

veau corps solide et volatil : le *dioxyméthylène* $C^4H^4O^4$, isomère de l'acide acétique hydraté. (M. Boutlerow.)

Ce corps sera décrit lorsque, dans le volume suivant, nous traiterons de l'alcool méthylique et de ses dérivés.

ÉTAT NATUREL.

L'acide acétique se rencontre dans la séve de toutes les plantes; il est combiné en général avec la potasse, la soude ou la chaux. Ces acétates produisent par la calcination les carbonates que l'on trouve dans les cendres. On rencontre aussi l'acide acétique dans plusieurs sécrétions animales. La plupart des liquides qui ont éprouvé la putréfaction ou la fermentation contiennent de l'acide acétique.

Les matières organiques traitées par la potasse, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., donnent naissance à de l'acide acétique. On peut considérer, en outre, l'acide acétique comme un des produits constants de la distillation des matières organiques. On a reconnu, enfin, que l'acide acétique se forme presque constamment lorsqu'on apporte quelque trouble dans l'équilibre des éléments d'une matière organique.

Nous examinerons les principaux cas de production de l'acide acétique.

ACÉTIFICATION.

On sait que le vin peut, dans certains cas, devenir acide et se transformer en vinaigre, et que cette tendance à l'acétification est d'autant plus prononcée que le vin est plus jeune et contient plus de matières organiques en dissolution. La théorie de l'acétification repose sur quelques faits qu'il est utile de rappeler ici.

Davy reconnut le premier que le noir de platine devient incandescent quand on le met en contact avec l'alcool, et que ce liquide est transformé rapidement en acide acétique. M. Dœbereiner examina ces phénomènes, et reconnut que dans ce cas l'oxygène de l'air est absorbé, et que l'alcool, en se transformant en acide acétique, ne laisse pas dégager d'acide carbonique.

En rapprochant la composition de l'alcool de celle de l'acide acétique, on voit que 1 équivalent d'alcool $C^4H^6O^2$ peut, en absorbant 4 équivalents d'oxygène, se transformer en acide acétique et en eau :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + 2HO.$$

Il résulte d'anciennes observations faites par Théodore de Saussure que certaines matières azotées agissent, dans les réactions chimiques, comme le noir de platine. Or, le vin tient précisément en dissolution une matière azotée qui détermine l'absorption de 4 équivalents d'oxygène par l'alcool et sa transformation en acide acétique.

Telle est la théorie si simple de l'acétification. Pour faire de l'acide acétique avec du vin, on voit donc qu'il faut mettre en contact l'alcool

et l'oxygène de l'air, et faire intervenir en outre un troisième corps, qui agit par sa présence et détermine l'action de l'oxygène sur l'alcool. Le nombre des matières organiques propres à transformer les liquides spiritueux en vinaigre est considérable ; mais celle qui présente au plus haut degré cette propriété est la *mère de vinaigre*, matière gélatineuse qui se dépose dans les tonneaux où l'on fait fermenter le vin.

On peut empêcher le vin de s'aigrir, soit en précipitant la matière azotée par l'ébullition, comme on le fait dans la fabrication des vins cuits, soit en mettant le vin à l'abri du contact de l'air.

Toutes les circonstances favorables à la transformation de l'alcool en acide acétique ont été réalisées dans un mode d'acétification qui est dû à M. Schuzenbach. On fait circuler à plusieurs reprises de l'alcool étendu, sur des copeaux de bois de hêtre mélangés avec du moût de bière et placés dans un tonneau B percé latéralement de plusieurs trous (*fig.* 45). On

Fig. 45.

prend ordinairement de l'alcool à 0,80 ; on le mélange avec 6 parties d'eau, et l'on fait passer cette liqueur à trois ou quatre reprises dans le tonneau. L'opération est ordinairement terminée au bout de trente-six heures. M. Schuzenbach a remarqué que l'acétification est plus rapide lorsque les copeaux de hêtre ont été préalablement arrosés avec du vinaigre fort.

Il est facile de se rendre compte de la théorie de cette opération.

Les copeaux de hêtre sont destinés à diviser le liquide et à multiplier le contact de l'alcool avec l'air ; le bois contient en outre une matière azotée qui détermine l'oxydation de l'alcool. Le moût de bière que l'on ajoute agit aussi comme ferment et active l'acétification. On a reconnu que, pendant cette opération, la réaction chimique produit assez de chaleur pour élever la température de la masse à 40°.

Les vinaigres de table sont ordinairement faits avec du vin. On donne

en général la préférence aux vinaigres blancs. Voici le procédé qu'on suit à Orléans, et dans la plupart des pays de vignobles, pour préparer le vinaigre :

Dans un atelier où l'on maintient la température entre 25° et 30°, on dispose plusieurs rangées de tonneaux, en les plaçant sur leur fond. On choisit de préférence ceux qui, ayant déjà servi à cette fabrication, ont leurs parois recouvertes de ferment, et on les désigne communément sous le nom de *mères de vinaigre*. Ces tonneaux sont percés de deux trous à leur fond supérieur, l'un t' qui sert à l'introduction du vin, l'autre t au dégagement de l'air. On verse d'abord dans chaque tonneau une certaine quantité de vinaigre bouillant, puis, tous les huit jours, on y introduit 10 à 12 litres de vin qui a filtré sur des copeaux de hêtre. En quinze jours, l'acétification est terminée. On soutire alors par le robinet r la moitié du vinaigre contenu dans chaque tonneau, et l'on recommence l'opération avec de nouveau vin. La bière non houblonnée, le cidre, le poiré, un grand nombre de liqueurs sucrées ou alcooliques, peuvent être acidifiés par des moyens analogues.

L'amidon, se transformant, sous l'influence des corps azotés ou des acides, en sucre qui lui-même se change en alcool, est employé dans la préparation des vinaigres de qualités inférieures. Selon Chaptal, 1 litre d'eau, 25 grammes de levûre et 25 grammes d'amidon à l'état d'empois, produisent du vinaigre en moins de huit jours.

124 parties de sucre, 80 parties de levûre de bière et 868 parties d'eau, abandonnées à l'air pendant environ un mois dans un lieu chaud, fournissent un vinaigre de bonne qualité.

Au point de vue de l'alimentation, on doit préférer le vinaigre préparé par un des moyens précédents ; mais comme le prix en est assez élevé, on le falsifie quelquefois dans le commerce avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

On constate facilement la présence de ces acides dans le vinaigre de la manière suivante : On délaye dans un décilitre du vinaigre suspect 0gr,50 de féculé de pomme de terre, et l'on fait bouillir ce mélange dans un ballon pendant vingt minutes environ.

Lorsque la liqueur est refroidie, on y verse quelques gouttes d'iodûre de potassium. Si le vinaigre est pur, on obtient la coloration bleue qui est due à l'iodure d'amidon. Si le vinaigre contient la moindre trace d'acides minéraux, comme ceux-ci détruisent l'iodure d'amidon, on n'obtient pas de coloration. (M. PAYEN.)

On peut aussi reconnaître les acides sulfurique et chlorhydrique au moyen des sels de baryte et d'argent.

Il se forme souvent dans le vinaigre qui est au contact de l'air des infusoires connus sous le nom de *Vibrio aceti*, dont la présence peut altérer le vinaigre ; il faut tuer ces animalcules en faisant passer le vinaigre dans un serpentin entouré d'eau bouillante.

On peut faire l'acide acétique par un autre procédé, qui consiste à sou-

mettre le bois à la distillation. C'est à Lebon, ingénieur français, qu'est due l'idée d'extraire industriellement l'acide acétique des produits de la calcination des matières organiques, et particulièrement du bois. La fabrication de l'acide acétique extrait du bois, ou *acide pyroligneux*, a été réalisée pour la première fois, en grand, par les frères Mollerat et perfectionnée par M. Kestner.

L'appareil de M. Kestner, représenté en coupe dans la figure 46, se compose d'un cylindre C, de tôle rivée ou de fonte, d'une capacité de 3 à 4 mètres cubes, destiné à recevoir le bois préalablement divisé en

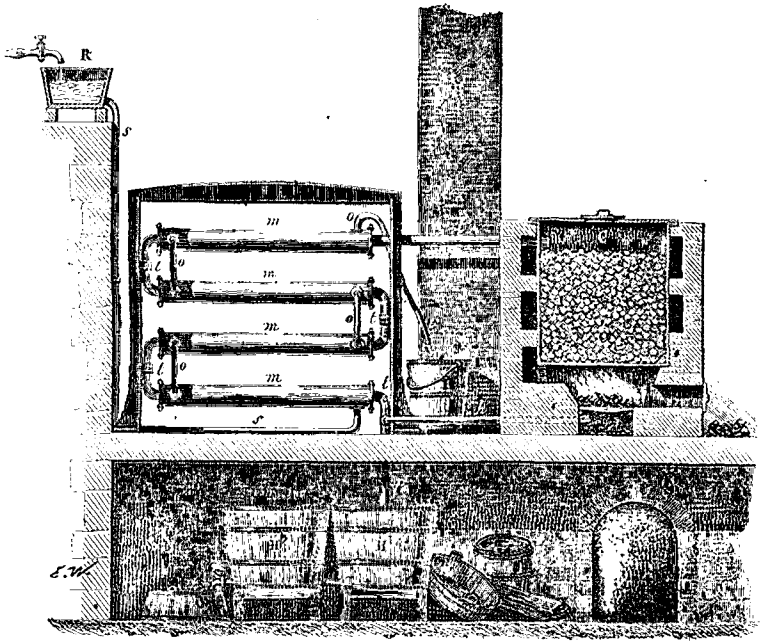


Fig. 46.

bûchettes qu'on introduit par une ouverture ménagée dans le couvercle. Ce cylindre se trouve placé au-dessus d'un foyer dans lequel le combustible est chargé par une porte latérale. Avant de se rendre dans la cheminée d'appel, la flamme circule autour du cylindre C en passant par plusieurs carneaux ménagés dans la maçonnerie. Le cylindre communique par le tube *t* avec un appareil condensateur composé d'une série de tuyaux horizontaux *t*, *t*, *t*, *t*, enveloppés par des manchons de tôle *m*, *m*, *m*, *m*, dans lesquels circule continuellement un courant d'eau froide amenée par le tube *s*, *s*, du réservoir R dans le manchon inférieur, pour se rendre par les conduits *o*, *o*, *o*, *o* dans les autres manchons ; l'eau chaude sort par le trop-plein *i*. Les gaz provenant de la décomposition du bois sont dirigés par le tuyau *h* sous le cylindre C, où ils s'enflamment et remplacent le combustible, qui n'est utile que pour commencer le travail. Les

liquides empyreumatiques condensés s'écoulent par le tuyau *p* dans les cuves H H'. Le charbon est retiré au bout de cinq ou six heures par une porte réservée au bas de la chaudière C.

Le liquide qui se condense est composé en partie d'eau, de goudron, d'esprit de bois, d'acétate de méthylène (éther acétique de l'esprit de bois) et d'acide acétique. On le débarrasse du goudron qui le surnage et on l'introduit dans un alambic de cuivre. C'est dans les premiers produits de la distillation que l'on trouve l'esprit de bois; l'acide acétique brut, ou acide pyroligneux, passe en second lieu. Il est accompagné d'un acide solide et volatil, l'*acide oxyphénique* $C^{12}H^6O^4$, qui se trouve également dans les produits de la distillation du cachou.

(M. Buchner.)

Cet acide pyroligneux est toujours coloré et possède une saveur de goudron qu'une nouvelle distillation ne pourrait lui enlever; il faut, pour le désinfecter complétement, lui donner de la fixité en le combinant avec une base. Une chaleur convenablement appliquée peut alors décomposer le goudron sans altérer l'acétate. Dans quelques fabriques, on sature l'acide pyroligneux par le carbonate de soude. Mais ordinairement on trouve plus d'économie à traiter d'abord l'acide pyroligneux par le carbonate de chaux, et à décomposer ensuite l'acétate de chaux par le sulfate de soude: le sulfate de chaux se précipite, et l'acétate de soude qui reste dans la liqueur peut être purifié par cristallisation.

On prend 100 kilogrammes de ce sel que l'on introduit dans une grande chaudière de fonte peu profonde; on le torréfie pendant vingt-quatre heures en brassant continuellement la masse avec un ringard. Cette opération exige de grandes précautions, car une température trop élevée déterminerait immédiatement la combustion de l'acétate de soude. Le sel torréfié est repris par l'eau, et cette dissolution abandonne alors des cristaux d'acétate de soude pur.

On traite ensuite l'acétate de soude par de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau: 100 parties d'acétate exigent environ 36 parties d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique qui se volatilise est reçu dans des appareils de condensation et peut être purifié par une seconde distillation.

Comme le sulfate de soude qui se forme dans cette réaction est insoluble dans l'acide acétique, il se précipite sous la forme de cristaux et peut être séparé par une simple décantation. L'acide pyroligneux ainsi préparé ne retient en dissolution que des traces de sulfate de soude: une distillation peut, du reste, le purifier complétement. Cette distillation a lieu dans des appareils d'argent. Dans cette fabrication, le sulfate de soude qui se produit peut servir à précipiter de nouvelles quantités d'acétate de chaux. Sans les pertes qu'entraîne toujours une opération en grand, une même quantité de soude pourrait servir indéfiniment en se combinant alternativement avec l'acide sulfurique et l'acide acétique.

Les différents bois soumis à la distillation donnent des proportions très

variables d'acide acétique. Le bois de frêne est celui qui en fournit le plus, tandis que le bois de sapin est celui qui en donne le moins. Un stère de bois donne en moyenne 5 hectolitres d'acide pyroligneux brut marquant 5° Baumé ; la purification en sépare 40 kilogrammes de goudron et 375 litres d'acide acétique du commerce contenant 7 pour 100 d'acide anhydre. On trouve dans le cylindre 220 kilogrammes de charbon.

(M. Stolze.)

L'acide acétique ainsi obtenu revient encore à un prix élevé, à cause de la dépense considérable en combustible que nécessite l'opération. On estime que pour décomposer un stère de bois, il faut une quantité équivalente de fagots et menus branchages.

On a proposé d'introduire dans cette opération des modifications qui ont pour but de la rendre plus économique : On sature immédiatement par la chaux les produits bruts de la première distillation. Une partie des matières goudronneuses se combine avec la chaux et l'autre reste dans la liqueur. Lorsque celle-ci est clarifiée par le repos ou par la filtration, on l'évapore dans une chaudière de fonte, jusqu'à ce qu'elle soit réduite à la moitié de son volume. On l'additionne ensuite d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour la rendre légèrement acide. Cet acide chlorhydrique décompose la presque totalité des combinaisons de la chaux avec les matières goudronneuses, qui viennent nager à la surface du liquide et sont enlevées avec des écumoires.

L'acide chlorhydrique détruit aussi les combinaisons de la chaux avec la créosote et d'autres substances volatiles, que la chaleur fait dégager aussitôt : 150 litres de produits bruts exigent environ 2 à 3 kilogrammes d'acide chlorhydrique.

On dessèche l'acétate de chaux, puis on le distille avec de l'acide chlorhydrique : 95 parties d'acide chlorhydrique, d'une densité égale à 1,16 (20° aréomètre Baumé), suffisent pour opérer la décomposition complète de 108 parties d'acétate de chaux.

Dans le cas où l'on veut avoir un acide très pur, on opère une seconde rectification sur du carbonate de soude ou du bichromate de potasse.

Il est préférable de se servir de ce dernier sel, parce qu'il détruit les matières qui communiquent encore une odeur étrangère à l'acide acétique. (M. Wœlckel.)

On a indiqué un nouveau procédé de purification de l'acide pyroligneux brut, qui consiste à le traiter par de l'acide sulfurique à sa sortie des appareils de condensation. L'acide sulfurique employé dans la proportion de 5 à 10 pour 100 d'acide pyroligneux, suivant la quantité de goudron que celui-ci contient, en détermine immédiatement la séparation. Après vingt-quatre heures de repos, l'acide pyroligneux ainsi purifié est soumis à la distillation. L'acide acétique obtenu est presque incolore, ne noircit pas à l'air, et ne dépose plus de matières empyreumatiques ; il est saturé par du carbonate de soude ; la liqueur, évaporée à 22° Baumé, abandonne par le refroidissement de l'acétate de soude

légèrement coloré par les eaux mères; mais une seconde cristallisation donne un sel très blanc dont on retire l'acide acétique par la méthode ordinaire. (MM. Terreil et Th. Chateau.)

La baryte peut servir également à la purification de l'acide acétique. On sature l'acide pyroligneux par du carbonate de baryte ou du sulfure de baryum; il se forme ainsi un acétate qu'il convient de griller avec modération pour ne pas lui faire subir une décomposition, mais en élevant cependant assez la température pour que sa dissolution laisse précipiter les matières goudronneuses. Il importe, dans tous les cas, de rester, pour cette calcination, au-dessous de la chaleur rouge. Cette opération peut au besoin être répétée plusieurs fois. L'acétate de baryte ainsi obtenu est décomposé par 1 équivalent d'acide sulfurique; la décomposition n'est bien complète que lorsque la dissolution d'acétate n'est pas trop concentrée. Le résultat consiste en sulfate de baryte et en acide acétique faible, mais présentant cependant une densité suffisante pour trouver immédiatement différents emplois dans l'industrie. Ainsi il peut être employé directement à la fabrication de la céruse, à celle de l'acétate de plomb et des autres acétates.

Lorsque, pour opérer la décomposition de l'acétate de baryte par l'acide sulfurique, on emploie des dissolutions d'acétate trop concentrées, le sulfate de baryte ne se sépare pas sous la forme ordinaire; il retient alors de l'acide acétique, et présente un aspect gélatineux demi-transparent qui se détruit assez difficilement.

Pour avoir de l'acide acétique plus pur, on peut opérer la transformation de l'acétate de baryte en acétate de soude au moyen d'une addition convenable de sulfate de soude. De cette manière on a encore l'avantage d'éviter complétement la formation d'un sulfate double de soude et de chaux qui se produit dans la fabrication actuelle, où l'acide est d'abord converti en acétate de chaux. (M. Kuhlmann.)

On peut encore obtenir l'acide acétique en soumettant les acétates métalliques à la distillation. L'acétate de deutoxyde de cuivre est ordinairement employé à cet usage. On introduit le sel dans une cornue de verre lutée ou de grès, à laquelle on adapte un condensateur. On chauffe avec précaution. Bientôt il passe à la distillation un liquide coloré qui est formé d'acide acétique, d'une très petite quantité d'acétone et d'acétate de cuivre entraîné. Une rectification de ce liquide donne de l'acide acétique parfaitement blanc, que l'on nomme *vinaigre radical*. On a reconnu que dans la distillation de l'acétate de deutoxyde de cuivre, il se sublime toujours, à la fin de cette opération, des aiguilles blanches et soyeuses d'acétate de protoxyde de cuivre. Le résidu de la distillation est du cuivre pur dans un grand état de division. Ce métal est pyrophorique. On peut l'oxyder dans un têt et l'utiliser pour l'analyse des matières organiques.

DOSAGE.

La densité de l'acide acétique ne pouvant pas servir à reconnaître la

quantité d'acide cristallisable qu'il contient, on a dû chercher des méthodes faciles qui indiquent d'une manière prompte la force de l'acide acétique et celle des vinaigres du commerce. Nous indiquerons les principaux procédés qui sont fondés sur la méthode volumétrique.

1° Nous avons vu précédemment (voyez le premier volume, page 542) que M. Violette a proposé l'usage de l'alcalimètre de Gay-Lussac pour l'essai des acides du commerce. On ajoute aux réactifs de l'alcalimètre une dissolution de saccharate de chaux, et l'on opère avec les mêmes ustensiles et de la même manière que pour les essais de potasse.

Lorsqu'on prend un poids ou un volume déterminé d'un acide à essayer dont l'équivalent est connu, et un poids ou un volume semblable d'acide sulfurique monohydraté dont l'équivalent est 612,50, si l'on représente par T la quantité d'acide réel contenu dans 100 parties, on a la formule suivante :

$$T = 100 \times \frac{e}{612{,}50} \times \frac{b}{b'};$$

e représentant l'équivalent de l'acide à essayer ; b et b', les quantités de saccharate de chaux ou de potasse caustique qui servent à saturer les deux acides.

Pour déterminer le titre centésimal de l'acide acétique, la valeur de e étant 750, on remplace la formule générale $T = 100 \times \frac{e}{612{,}50} \times \frac{b}{b'}$ par

$$T = 100 \times \frac{750}{612{,}50} = 122{,}44 \times \frac{b}{b'}.$$

Le saccharate de chaux est préparé en faisant digérer à froid 50 grammes de chaux caustique dans 100 grammes de sucre. Il est nécessaire, comme pour le dosage des acides minéraux, d'avoir les ustensiles suivants :

1° Une burette graduée (*fig.* 47), divisée en 100 divisions d'un demi-

Fig. 47.

Fig. 48.

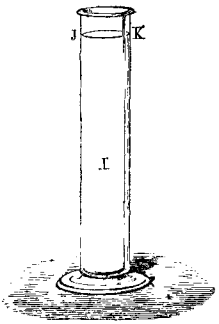


Fig. 49.

centimètre cube chacune, destinée à mesurer la dissolution titrée de potasse ou de saccharate de chaux ;

2° Une pipette M (*fig.* 48) pour mesurer les acides, contenant 10 centi-

mètres cubes jusqu'au trait NO. Il ne faut pas la remplir par aspiration, mais en l'immergeant dans le liquide jusqu'au-dessus du trait;

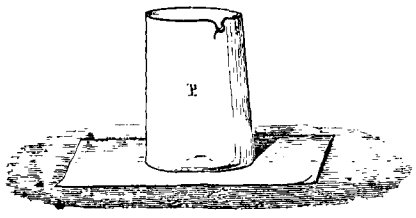


Fig. 50.

3° Une éprouvette à pied I (*fig.* 49), contenant 500 centimètres cubes, jusqu'au trait circulaire JK;

4° Un vase à précipiter P (*fig.* 50), à fond plat, pour l'essai des acides;

5° Un agitateur de verre.

L'essai d'un acide acétique se compose de deux opérations.

Première opération. — On pèse 50 grammes de l'acide acétique à essayer, puis on le verse dans l'éprouvette à pied (*fig.* 49), en l'étendant d'eau, de manière à compléter le demi-litre. On prend avec la pipette 50 centimètres cubes de cette dissolution (représentant 1 gramme de l'acide), après l'avoir rougie avec quelques gouttes de teinture de tournesol. On y verse goutte à goutte une dissolution de saccharate de chaux, à l'aide de la burette alcalimétrique (*fig.* 47), jusqu'à ce que la liqueur devienne bleue, ce qui indique une saturation complète. Supposons que le nombre b de divisions de la burette a été de

$$38 : b = 38.$$

Deuxième opération. — On prend avec la pipette 5 centimètres d'acide sulfurique normal (contenant 1 équivalent d'acide sulfurique monohydraté SO^3,HO). On le rougit avec la teinture de tournesol et on le sature par le saccharate de chaux comme dans la première opération. Supposons que le nombre b' de saccharate de chaux a été de

$$50 : b' = 50.$$

En substituant les valeurs de b et b' dans la formule

$$T = 122{,}44 \times \frac{b}{b'},$$

nous avons

$$T = 122{,}44 \times \frac{38}{50} = 93{,}05.$$

L'acide acétique essayé contient 93,05 pour 100 d'acide acétique monohydraté.

Le vinaigre ne se vendant pas au poids, mais au volume, M. Violette préfère rapporter l'essai au volume, et il n'étend pas d'eau l'échantillon. Il suffit, pour connaître la quantité d'acide acétique monohydraté contenu dans 100 litres de vinaigre, de modifier la formule de la manière suivante :

$$T = 12{,}24 \times \frac{b}{b'}.$$

Pour faire un essai de vinaigre, on en verse 10 centimètres cubes dans un verre. Après avoir coloré le liquide avec quelques gouttes de teinture de tournesol, on ajoute une dissolution alcaline titrée correspondant à 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (préparé en dissolvant 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans de l'eau distillée, de manière à faire un litre de dissolution). S'il ne faut que 20 centimètres cubes de la dissolution alcaline pour saturer les 10 centimètres cubes d'acide acétique, tandis que la même quantité d'acide sulfurique normal en exige 50 centimètres cubes, la quantité d'acide acétique monohydraté se trouve par la formule

$$T = 12{,}24 \times \frac{20}{50} = 4{,}896.$$

Le vinaigre essayé contient 4,896 pour 100 d'acide acétique monohydraté.

2° L'acide acétique à essayer est saturé par une *liqueur acétimétrique* préparée en dissolvant 45 grammes de borate de soude et une petite quantité de soude caustique dans 1 litre d'eau, de manière que 20 centimètres cubes de cette liqueur colorée avec quelques gouttes de tournesol saturent exactement 4 centimètres cubes d'acide sulfurique normal de Gay-Lussac.

L'essai se fait à l'aide d'un petit instrument, nommé *acétimètre* (*fig.* 51), qui porte à sa partie inférieure un premier trait marqué *o*; le mot *vinaigre* y est gravé, afin d'indiquer la quantité de vinaigre à essayer que l'on doit employer.

Le tube est divisé en 25 degrés qui représentent la quantité d'acide acétique réel, et qui ont été obtenus avec de l'acide monohydraté étendu au $\frac{1}{10}$, dont 4 centimètres cubes saturent 16cc,43 de liqueur acétimétrique. L'expérience se fait en prenant avec une pipette (*fig.* 52) 4 centimètres cubes de l'acide acétique ou du vinaigre à essayer qu'on introduit dans l'acétimètre; cette quantité vient effleurer le zéro. On ajoute alors la liqueur titrée jusqu'au moment où elle passe au bleu violacé; alors la saturation est complète; il ne reste plus qu'à lire sur l'acétimètre la division qui se trouve au niveau du liquide; la graduation est faite de telle sorte que le chiffre observé donne sans calcul la quantité d'acide acétique monohydraté exprimée en centièmes du volume de l'acide essayé. Ainsi 8 degrés indiquent que 100 litres de vinaigre contiennent 8 litres d'acide acétique monohydraté. (M. RÉVEIL.)

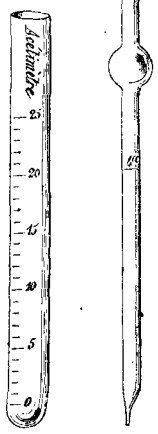


Fig. 51. *Fig.* 52.

3° Le procédé suivant peut servir lorsqu'il s'agit de doser l'acide acétique dans une liqueur très foncée et dans laquelle les phénomènes de coloration du tournesol sont difficiles à saisir.

Un poids ou un volume connu d'acide acétique est mis en ébullition avec un poids déterminé et en excès de carbonate de baryte, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit expulsé; ensuite le carbonate de baryte non décomposé est séparé par filtration. Le liquide filtré contenant l'acétate de baryte est fortement coloré en brun; il reste sur le filtre du carbonate de baryte faiblement coloré. Il n'y a plus qu'à doser la quantité de ce dernier par de l'acide azotique titré, puis par une dissolution de soude caustique également titrée. Dans ce but, on met le filtre avec le carbonate de baryte dans un verre à fond arrondi, on ajoute la teinture de tournesol, puis on laisse couler l'acide azotique titré, qui sature la baryte volume à volume, jusqu'à ce que le liquide reste bien franchement rouge et ne produise pas d'effervescence après avoir été chauffé. On ajoute alors la dissolution de soude titrée pour ramener à la neutralité, afin de déterminer le volume de l'acide azotique ajouté en excès. (M. Charles Mohr.)

ACÉTATES.

L'acide acétique est monobasique; les acétates neutres ont pour formule $MO,C^4H^3O^3$.

Tous les acétates sont décomposés par une chaleur rouge; quelques-uns, comme ceux d'argent et de cuivre, donnent, par la distillation, de l'acide acétique très concentré, et laissent un résidu métallique : une partie de l'acide acétique est brûlée par l'oxyde, qui se trouve ainsi réduit.

Quand un acétate contient une base dont le carbonate est stable, et que cet acide se décompose assez facilement par la chaleur, il donne, lorsqu'on le distille, de l'acétone, $C^6H^6O^2$, qui représente de l'acide acétique anhydre moins de l'acide carbonique; la base du sel reste carbonatée.

L'acétate de baryte surtout se déboublе nettement en acétone et en carbonate :

$$(BaO,C^4H^3O^3)^2 = 2(BaO,CO^2) + C^6H^6O^2.$$

Lorsqu'un acétate, comme l'acétate de potasse, ne se décompose qu'à une température élevée, les produits de la distillation sont alors complexes. Toutefois on y retrouve encore une certaine quantité d'acétone.

Tous les acétates sont solubles dans l'eau; les acétates peu solubles sont ceux de molybdène, de tungstène, d'argent et de protoxyde de mercure.

Les acides stables déplacent l'acide acétique des acétates; l'odeur de vinaigre qui se manifeste alors sert à caractériser les acétates.

Les acétates chauffés avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool dégagent de l'éther acétique que son odeur agréable et caractéristique fait facilement reconnaître.

Ces sels, chauffés vers 200° avec un mélange de potasse caustique et d'acide arsénieux, répandent une odeur fétide, fortement alliacée (oxyde

de cacodyle) : cette propriété est l'une des plus caractéristiques des acétates.

Le brôme paraît être sans action sur les acétates ; toutefois les dissolutions de ces sels dissolvent une petite quantité de brôme, qu'elles abandonnent lorsqu'on les fait bouillir.

Le perchlorure de fer communique aux dissolutions d'acétates neutres une teinte d'un rouge foncé. Cette coloration ne se produit pas quand on fait agir le perchlorure de fer sur l'acide acétique libre.

L'azotate d'argent forme, dans les dissolutions d'acétates neutres, un précipité blanc, cristallin. Ce précipité est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude.

L'azotate de protoxyde de mercure produit aussi un précipité blanc cristallin dans les dissolutions d'acétates neutres. Ce précipité diffère du précédent en ce que l'eau chaude le décompose, en régénérant le mercure métallique.

Acétate neutre de potasse. $KO,C^4H^3O^3$. — Ce sel était connu autrefois sous le nom de *terre foliée de tartre ;* il existe en abondance dans la séve des végétaux : c'est lui qui, par la calcination du bois, donne en grande partie le carbonate de potasse qui se trouve dans les cendres. On peut le préparer en faisant réagir de l'acide acétique sur du carbonate de potasse.

L'acétate de potasse est blanc, très soluble dans l'eau et même déliquescent ; il est soluble dans l'alcool : cette dissolution est décomposée par l'acide carbonique qui y forme un précipité de carbonate de potasse et met en liberté l'acide acétique. (PELOUZE.)

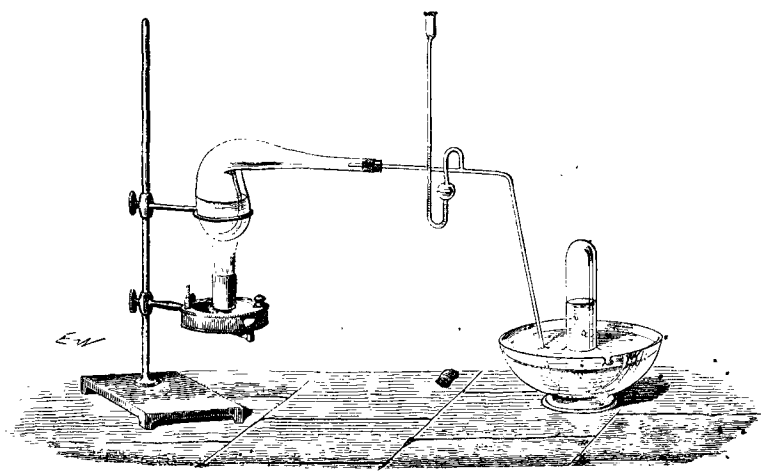


Fig. 53.

L'acétate de potasse, chauffé avec un excès de potasse (*fig.* 53), se

transforme en carbonate de potasse et en hydrogène protocarboné (gaz des marais), comme l'indique la formule suivante :

$$KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^4$$

(M. Persoz.)

Cette réaction intéressante a permis d'obtenir facilement l'hydrogène protocarboné dont la préparation était jusqu'à présent difficile.

L'acétate de potasse, distillé avec son poids d'acide arsénieux, donne naissance à un liquide spontanément inflammable, connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur de Cadet*. Ce corps a été dans ces derniers temps étudié par M. Bunsen, qui l'a nommé *oxyde de cacodyle :* il le représente par la formule C^4H^6As,O. Depuis les recherches de M. Bunsen l'oxyde de cacodyle, dont nous ferons plus loin une étude complète, est devenu un des corps les plus intéressants de la chimie organique.

Si l'on fait passer du chlore dans une dissolution aqueuse d'acétate de potasse, de l'acide carbonique se dégage ; la dissolution acquiert la propriété de détruire les matières colorantes, mais elle perd cette propriété lorsqu'on l'expose à l'air.

L'acétate de potasse est soluble dans l'acide acétique anhydre et dans l'acide acétique hydraté. En se dissolvant, il forme un sel acide (le biacétate de potasse) qui, soumis à la distillation, donne de l'acide acétique cristallisable. (M. Melsens.)

Une dissolution d'acétate de potasse soumise à l'action d'un courant électrique se décompose en donnant un mélange gazeux composé d'acide carbonique, d'hydrogène, de méthyle et de vapeur d'acétate de méthyle.

L'acétate de potasse est préparé pour les besoins de la pharmacie. Pour obtenir ce sel parfaitement blanc, il faut avoir la précaution de verser peu à peu la potasse dans l'acide acétique, de manière à maintenir la liqueur toujours acide. On évite ainsi la formation des matières colorantes qui se produiraient par le contact d'un excès d'alcali avec les substances étrangères que contient le vinaigre rouge. (M. Fremy père.)

Bi-acétate de potasse. $KO,(C^4H^3O^3)^2,HO$. — Ce sel a été obtenu en soumettant à l'évaporation dans le vide un mélange d'acétate neutre de potasse et d'acide acétique (Thomson). Il est très déliquescent ; lorsqu'on le chauffe à 148°, il entre en fusion ; à 200°, il se décompose et abandonne de l'acide acétique cristallisable. On a proposé de se servir de ce sel pour préparer de l'acide acétique cristallisable, ou même pour concentrer un acide étendu. Quand on distille, en effet, de l'acide acétique étendu sur de l'acétate de potasse, l'acide se fixe sur le sel de potasse pour former un bisel ; en continuant à chauffer jusqu'à 300°, le sel est décomposé, et l'on obtient de l'acide très concentré.

(M. Melsens.)

Bi-acétate de potasse anhydre. — Ce sel cristallise en aiguilles très solubles dans l'eau, et moins déliquescentes que les cristaux d'acétate

neutre de potasse. Lorsqu'on les chauffe, elles dégagent de l'acide acétique anhydre.

On les prépare en faisant agir de l'acide acétique anhydre sur du potassium ou de l'acétate de potasse fondu. (GERHARDT.)

Acétate de soude. $NaO,C^4H^3O^3,6HO$. — Ce sel était connu autrefois sous le nom de *terre foliée minérale*. On peut le préparer directement avec le carbonate de soude et l'acide acétique. Dans la préparation en grand de l'acide pyroligneux, on obtient également de l'acétate de soude en décomposant l'acétate de chaux par le sulfate de soude : le sulfate de chaux se précipite, tandis que l'acétate de soude reste en dissolution; ce sel cristallise, lorsque la liqueur est amenée à une concentration convenable. Si l'on mélange des dissolutions concentrées de sulfate de soude et d'acétate de chaux, il se précipite un sulfate double de chaux et de soude.

L'acétate de soude cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale; il contient 6 équivalents d'eau.

Lorsqu'on le chauffe à la température du rouge obscur, il n'est pas décomposé; la purification de l'acide pyroligneux est basée sur cette propriété.

Acétate neutre d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^4H^3O^3$. — L'acétate d'ammoniaque est incolore, inodore, soluble dans l'eau et dans l'alcool. On le prépare en saturant de l'acide acétique cristallisable par du gaz ammoniac.

L'acétate d'ammoniaque est quelquefois employé en médecine sous le nom d'*esprit de Mindérérus*. Il a la propriété de faire cesser l'ivresse.

Acétate acide d'ammoniaque. — L'acétate acide d'ammoniaque cristallise en aiguilles radiées. Ces aiguilles sont déliquescentes.

On le prépare en combinant directement l'ammoniaque avec un excès d'acide acétique.

Acétate de lithine. $LiO,C^4H^3O^3,4HO$. — Ce sel cristallise en prismes droits, rhomboïdaux. Il est déliquescent, se dissout dans une quantité d'eau à 15° moindre que le tiers de son poids, et dans 4 parties environ d'alcool à 0,80.

Acétate de baryte. $BaO,C^4H^3O^3,HO$, et $3HO$. — L'acétate de baryte cristallise sous deux formes différentes. On l'obtient en prismes aplatis, qui contiennent 1 équivalent d'eau, quand on évapore sa dissolution à une douce chaleur; tandis qu'il se dépose en prismes rhomboïdaux obliques, à 3 équivalents d'eau, lorsqu'on refroidit cette dissolution à 0°.

Les cristaux d'acétate de baryte sont efflorescents à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent en acétone et en carbonate de baryte.

Acétate de strontiane. — Ce sel cristallise aussi sous deux formes

différentes et avec des quantités d'eau variables. Si la cristallisation s'est effectuée à 15°, le sel présente la forme d'aiguilles et paraît renfermer un demi-équivalent d'eau (4,23 p. 100). Si le sel est déposé à une basse température, il est cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques, qui contiennent 4 équivalents d'eau (26 p. 100).

Acétate de chaux. $CaO,C^4H^3O^3$. — L'acétate de chaux cristallise en aiguilles prismatiques. Ces aiguilles sont efflorescentes à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool. La chaleur les décompose en acétone et en carbonate de chaux.

L'acétate de chaux se combine avec le chlorure de calcium et produit un sel double dont la composition est représentée par la formule : $6CaO,C^4H^3O^3,6CaCl,10HO$.

Acétate de magnésie. — Ce sel est gommeux, déliquescent, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Acétate d'alumine. — Ce sel est d'une grande importance dans la fabrication des indiennes; on le nomme *mordant de rouge des indienneurs*. On l'obtient économiquement en précipitant du sulfate d'alumine par de l'acétate de plomb. Il est très soluble dans l'eau et incristallisable. Il perd avec facilité son acide; cette propriété le fait employer comme mordant.

Une dissolution d'acétate d'alumine qu'on fait bouillir en présence du sulfate de potasse, de l'alun, du sel marin, etc., se trouble à chaud et s'éclaircit par le refroidissement. Cette propriété a été mise à profit dans la pratique; on sait maintenant, en effet, que les mordants de rouge ne doivent pas être chauffés, et que les couleurs sont plus nourries et plus vives par impression que par des bains chauds. (GAY-LUSSAC.)

L'acétate d'alumine, chauffé au bain-marie pendant plusieurs jours, subit une transformation fort intéressante. L'acide acétique devient libre, et peut être expulsé de la liqueur par une ébullition rapide, tandis que l'alumine modifiée reste seule en dissolution, et peut être obtenue par évaporation sous la forme d'un vernis gommeux et soluble, dont la composition est exprimée par $Al^2O^3,2HO$. (M. WALTER CRUM.)

Acétate d'yttria. $YO,C^4H^3O^3,2HO$. — L'acétate d'yttria cristallise en prismes rhomboïdaux terminés par des sommets trièdres. Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il perd ses deux équivalents d'eau à 100°, et devient opaque.

Acétate de manganèse. $MnO,C^4H^3O^3,4HO$. — Ce sel cristallise en tables rhomboïdales d'un rose pâle, ou en prismes de même couleur, réunis par groupes.

Ces cristaux sont solubles dans 3 parties d'eau.

On les prépare en faisant dissoudre le carbonate de manganèse dans l'acide acétique bouillant, et en évaporant convenablement cette dissolution.

Acétates de protoxyde et de peroxyde de fer. — Ces deux sels sont solubles dans l'eau et incristallisables. On obtient un mélange des deux acétates en traitant le fer, au contact de l'air, par l'acide acétique étendu. Cette liqueur porte dans les arts les noms de *pyrolignite de fer*, de *liqueur de ferraille* et de *bouillon noir*. Elle est employée dans la teinture en noir, parce qu'elle ne contient pas un excès d'acide acétique, qui altère toujours les étoffes. Le pyrolignite de fer a été également employé par M. Boucherie dans la conservation des bois.

Les acétates de fer précipitent par l'hydrogène sulfuré. Gay-Lussac a démontré, à l'aide de cette propriété, que, dans un mélange de sulfate de fer et d'acétate de potasse, il se forme de l'acétate de fer; lorsque le fer est au maximum, la production de cet acétate est, du reste, indiquée par la coloration rouge brun que prend la liqueur au moment du mélange.

L'acétate de peroxyde de fer se trouble à l'ébullition, lorsqu'il renferme des traces d'un sel alcalin; l'acide sulfurique libre en précipite également le fer à l'état de sous-sulfate. Préparé par double décomposition au moyen du sulfate de peroxyde et de l'acétate de plomb, il supporte l'ébullition sans se décomposer. Mais lorsqu'il a été chauffé au bain-marie pendant cinq ou six heures, il subit une modification profonde, et produit une couleur rouge-brique qui paraît trouble par réflexion, tandis que, vue par transmission, elle est toujours limpide. Cet acétate modifié n'est plus précipité en bleu par le cyanoferrure de potassium; il a perdu la saveur métallique des sels de fer, et manifeste seulement celle du vinaigre; enfin les acides chlorhydrique et nitrique concentrés y déterminent un précipité rouge et grenu qui, traité de nouveau par l'eau pure, s'y redissout en entier. (M. Péan de Saint-Gilles.)

Acétate de protoxyde de chrôme. $CrO,C^4H^3O^3,HO$. — L'acétate de protoxyde de chrôme se présente en petits cristaux rouges, dont l'aspect rappelle celui du protoxyde rouge de cuivre. Ces cristaux se décomposent promptement au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène. Lorsqu'ils sont humides, cette oxydation peut devenir assez énergique pour déterminer une véritable combustion de la masse.

L'acétate de protoxyde de chrôme est peu soluble, à froid, dans l'eau et dans l'alcool; il se dissout mieux à chaud.

Cette dissolution s'altère bientôt; le sel absorbe l'oxygène de l'air, et passe à l'état d'acétate de sesqui-oxyde de chrôme.

On prépare l'acétate de protoxyde de chrôme en précipitant du protochlorure de chrôme par une dissolution d'acétate de soude ou de potasse. Les cristaux se forment immédiatement; on les recueille et on les sèche.

Pour éviter le contact de l'air, on opère dans une atmosphère d'acide carbonique. (M. Péligot.)

Acétate de sesqui-oxyde de chrôme. — Ce sel est vert et cristallisé.

On le prépare en faisant cristalliser une dissolution d'hydrate de sesquioxyde de chrôme dans l'acide acétique.

Acétate de zinc. — $ZnO,C^4H^3O^3,3HO$. — Ce sel cristallise en paillettes brillantes très solubles dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il fond dans son eau de cristallisation ; cette eau s'évapore bientôt, entraînant avec elle une petite quantité d'acide acétique, et la masse se solidifie de nouveau. Si l'on élève la température jusqu'à + 190°, cette masse se sublime en paillettes nacrées qui ne contiennent pas d'eau.

Pour préparer l'acétate de zinc, on dissout du carbonate de zinc dans de l'acide acétique, et l'on évapore convenablement cette dissolution. Le sel se dépose pendant le refroidissement de la liqueur. (M. Larocque.)

Acétate de cobalt. $CoO,C^4H^3O^3,4HO$. — Ce sel présente l'aspect d'une masse bleue, déliquescente. Sa dissolution est rouge.

Acétate de nickel. $NiO,C^4H^3O^3,4HO$. — On obtient l'acétate de nickel en dissolvant le carbonate de nickel dans l'acide acétique ; il se présente sous la forme de cristaux prismatiques verts, efflorescents, très solubles dans l'eau.

Acétate d'étain. — Ce sel n'a jamais été obtenu cristallisé.

Acétates de plomb. — L'acide acétique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb, et produit des acétates qui ont pour formules :

Acétate neutre..... $= PbO,C^4H^3O^3$;
Acétate bibasique..... $= (PbO)^2,C^4H^3O^3$;
Acétate sesquibasique.... $= (PbO)^3,(C^4H^3O^3)^2$;
Acétate tribasique..... $= (PbO)^3,C^4H^3O^3$;
Acétate sexbasique..... $= (PbO)^6,C^4H^3O^3$.

Acétate neutre de plomb. $PbO,C^4H^3O^3,3HO$. — Ce sel conserve dans les arts le nom de *sel* ou *sucre de Saturne* qui lui avait été donné par les alchimistes. On le prépare soit en faisant réagir l'acide acétique sur la litharge, soit en exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb : ce métal, sous l'influence de l'acide, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se change en oxyde qui se combine alors avec l'acide acétique ; les liqueurs, évaporées convenablement, laissent bientôt cristalliser de l'acétate neutre de plomb sous la forme de prismes droits rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres. Ce sel s'effleurit à l'air, et peut devenir anhydre par la dessiccation. Si on le chauffe avec précaution, il perd une certaine quantité de son acide et se transforme en acétate sesquibasique. L'acétate de plomb est soluble à froid, dans 1 partie 1/2 d'eau et dans 8 parties d'alcool. La dissolution aqueuse de l'acétate neutre de plomb est décomposée partiellement par l'acide carbonique de l'air. Il se forme du carbonate de plomb, et l'acide acétique est éliminé. Cet excès d'acide acétique arrête l'action de l'acide carbonique. Lorsqu'on

verse à froid une dissolution d'acétate neutre de plomb dans de l'ammoniaque en excès, on obtient un précipité blanc insoluble d'acétate sexbasique. Si l'on fait bouillir le précipité avec un excès d'ammoniaque, il se transforme en oxyde de plomb anhydre cristallisé.

Acétate de plomb bibasique. $(PbO)^2,C^4H^3O^3,2HO$. — On obtient ce sel cristallisé en faisant bouillir dans l'eau des proportions équivalentes d'acétate neutre de plomb et d'oxyde de plomb préalablement réduit en poudre fine. (M. SCHINDLER.)

Acétate sesquibasique. $(PbO)^3,(C^4H^3O^3)^2,HO$. — Ce sel cristallise en longues lames nacrées, qui partent d'un centre commun. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse bleuit le tournesol.

On le prépare en maintenant en fusion de l'acétate neutre de plomb, jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une masse blanche et poreuse.

On dissout cette masse dans l'eau, puis on fait cristalliser.

Acétate de plomb tribasique. $(PbO)^3,C^4H^3O^3$. — La dissolution de ce sel est appelée, en médecine, *extrait de Saturne, eau de Goulard*, etc. On l'obtient en faisant digérer dans 30 parties d'eau 7 parties de litharge avec 10 parties d'acétate neutre de plomb.

Ce sel cristallise en longues aiguilles soyeuses ; il possède une réaction alcaline.

Il est employé, dans les recherches de chimie organique, pour précipiter les dissolutions gommeuses, extractives et albumineuses, ou pour isoler certains acides qui ne précipiteraient pas l'acétate neutre. Il sert surtout à reconnaître la présence de la gomme dans une dissolution sucrée ; la gomme précipite, en effet, abondamment le sous-acétate de plomb, tandis que le sucre ne précipite pas ce réactif.

L'acétate de plomb tribasique est le sel qui, dans la fabrication de la céruse de Clichy, est décomposé par l'acide carbonique, et donne le carbonate de plomb.

La production du carbonate de plomb, dans la fabrication de la céruse de Hollande, doit être attribuée également à la formation de l'acétate de plomb tribasique qui prend naissance sur les plaques de plomb, et qui, plus tard, est décomposé par l'acide carbonique. (PELOUZE.)

Acétate de plomb sexbasique. $(PbO)^6,C^4H^3O^3,HO$. — Ce sel présente l'aspect d'une poudre blanche cristalline. Il est peu soluble dans l'eau chaude, et se dépose de cette dissolution en aiguilles brillantes.

On le prépare en faisant digérer de l'oxyde de plomb avec les sous-acétates précédents. (BERZELIUS.)

Combinaison d'acide plombique et d'acétate de plomb. — Cette combinaison cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques. Elle est si peu stable, que, lorsqu'on essaye de la dessécher, elle se décompose en acide acétique et en acide plombique d'un beau noir velouté. Elle fond à 160°, et se décompose brusquement au-dessus de cette température,

en laissant un résidu de plomb métallique, et en dégageant de l'acétone, de l'acide acétique, et un produit particulier qui a l'odeur de fèves de Tonka.

On prépare cette combinaison en chauffant à 40° un excès de minium avec de l'acide acétique cristallisable. Elle cristallise pendant le refroidissement de la liqueur. (M. FISCHER.)

Combinaison de chlorure et d'acétate de plomb. — Ce composé cristallise en longues aiguilles. On le prépare en faisant agir à chaud du chlorure de plomb sur de l'acétate de plomb tribasique. On ajoute ensuite dans ce mélange un faible excès d'acide acétique ; puis on concentre la liqueur, qui laisse déposer le sel par le refroidissement. (M. POGGIALE.)

Acétate de bismuth. — Cet acétate cristallise en paillettes.

Il est obtenu en mélangeant une dissolution chaude d'azotate de bismuth avec une dissolution chaude et concentrée d'acétate de potasse. Le sel se dépose quand les liqueurs se refroidissent.

Acétate d'antimoine. — L'acétate d'antimoine présente l'aspect d'une poudre jaune.

On le prépare en traitant de l'oxyde d'antimoine par de l'acide acétique.

Acétates de cuivre. — L'acide acétique se combine avec le deutoxyde de cuivre dans les proportions suivantes :

Acétate neutre..... = $CuO,C^4H^3O^3$;
Acétate sesquibasique... = $(CuO)^3,(C^4H^3O^3)^2$;
Acétate bibasique..... = $(CuO)^2,C^4H^3O^3$;
Acétate tribasique..... = $(CuO)^3,C^4H^3O^3$.

Acétate neutre de cuivre. $CuO,C^4H^3O^3,HO$. — Ce sel se nomme, dans les arts, *verdet*, *cristaux de Vénus*. On le prépare en dissolvant du vert-de-gris dans l'acide acétique. Il est soluble dans l'eau, et cristallise en prismes rhomboïdaux qui contiennent 1 équivalent d'eau. Il est efflorescent, peu soluble dans l'alcool, et vénéneux comme tous les sels de cuivre solubles ; il est décomposé par l'influence de la chaleur et donne à la distillation de l'acétone, de l'acide acétique très concentré, une petite quantité de gaz et un résidu de cuivre métallique. Si la distillation a été ménagée, la cornue se tapisse, à la fin de l'opération, de belles aiguilles blanches d'acétate de protoxyde de cuivre.

Le sucre qu'on fait bouillir avec une dissolution d'acétate de cuivre le décompose, et précipite une poudre rouge et cristalline de protoxyde de cuivre.

L'acétate de cuivre est employé dans la teinture en noir sur laine.

Lorsqu'on fait cristalliser l'acétate neutre de cuivre à une température voisine de + 8°, on obtient un sel qui a pour formule : $CuO,C^4H^3O^3,5HO$.
(M. WOEHLER.)

Acétate sesquibasique. $(CuO)^3,(C^4H^3O^3)^2,6HO$. — L'acétate de cuivre sesquibasique cristallise en paillettes bleuâtres.

On le prépare : 1° en soumettant à l'évaporation spontanée les eaux de lavage du vert-de-gris ; 2° en versant de l'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'acétate neutre de cuivre, jusqu'à ce que le précipité qui se forme se dissolve complétement. Le sel se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Acétate bibasique (vert-de-gris). $(CuO)^2,C^4H^3O^3,6HO$. — Ce sel ne doit pas être confondu avec les sels de couleur verte, qui se forment lorsqu'on expose à l'air du cuivre au contact des matières grasses ; on l'obtient ordinairement en recouvrant les lames de cuivre de marc de raisin.

L'alcool contenu dans le marc de raisin s'acidifie ; l'acide acétique détermine l'oxydation du cuivre par l'oxygène de l'air, et forme, avec l'oxyde ainsi produit, un acétate bibasique.

Les feuilles de cuivre, recouvertes de ce sel, sont raclées et donnent une poudre verte qui est le vert-de-gris du commerce.

L'oxydation du cuivre dans la préparation du vert-de-gris s'opère comme celle du plomb dans la fabrication de la céruse de Hollande.

Le vert-de-gris, traité par l'eau, se décompose en acétate sesquibasique qui se dissout, et en acétate tribasique qui est insoluble.

Nous donnons ici la composition de quelques verts-de-gris ; on voit que cette composition se rapproche beaucoup de celle du sous-acétate de cuivre bibasique déterminée par Berzelius :

	Acétate bibasique.	Vert-de-gris français.	Vert-de-gris anglais crist.	Vert-de-gris anglais comprimé.
Ac. acétique supp. anhydre.	27,45	29,3	28,30	29,62
Oxyde de cuivre	43,24	43,5	43,25	44,25
Eau.....	29,21	25,2	28,45	25,51
Impuretés.....	00,10	2,0	»	0,62
	100,00	100,0	100,00	100,00
	(Berzelius.)			(Phillips.)

Acétate de cuivre et de chaux. $(CuO^2,C^4H^3O^3),(CaO,C^4H^3O^3),5HO$. — Ce sel se rencontre quelquefois dans le verdet, sous la forme de cristaux bleus. (M. Ure.)

Combinaison d'acétate et d'arsénite de cuivre (vert de Schweinfurt). $CuO,C^4H^3O^3,(CuO,AsO^3)^3$. — Nous avons parlé de ce composé, à propos de l'arsénite de cuivre, dans le troisième volume.

Combinaison d'acétate de cuivre et de bichlorure de mercure. $(CuO)^2,C^4H^3O^3,HgCl$. — Cette combinaison est très peu stable ; elle forme des cristaux de couleur bleue disposés en hémisphères.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, et décomposables par l'eau bouillante.

On les prépare en laissant évaporer librement un mélange de dissolutions d'acétate de cuivre et de bichlorure de mercure.

(MM. Wœhler et Hutteroth.)

Acétate de cuivre tribasique. $(CuO)^3,C^4H^3O^3,HO$. — Ce sel est le plus stable des acétates de cuivre.

Il se présente parfois en aiguilles d'un gris bleuâtre, d'autres fois sous la forme d'une poudre verte cristalline. Chauffé à 100°, cet acétate perd 9 pour 100 d'eau et devient anhydre ; une température plus élevée le décompose complétement.

On le prépare : 1° En faisant bouillir pendant un certain temps une dissolution d'acétate neutre de cuivre ;

2° En chauffant cette dissolution avec de l'alcool;

3° En la faisant digérer avec de l'oxyde de cuivre hydraté. (Berzelius.)

Acétates d'uranium. — Le protoxyde et le peroxyde d'uranium se combinent avec l'acide acétique, et forment deux acétates cristallisables.

Acétate de protoxyde d'uranium. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles vertes, groupées en mamelons. On l'obtient en laissant évaporer librement une dissolution de protoxyde d'uranium dans l'acide acétique. (M. Rammelsberg.)

Acétate de peroxyde d'uranium. $U^2O^3,C^4H^3O^3,2HO$ ou $3HO$. — Ce sel cristallise sous deux formes différentes. Il peut contenir 2 ou 3 équivalents d'eau.

On le prépare en attaquant à chaud par l'acide acétique de l'azotate d'urane légèrement torréfié.

Lorsque la liqueur est très acide et concentrée, elle laisse déposer, en se refroidissant, de beaux prismes rhomboïdaux obliques, jaunes, qui contiennent 2 équivalents d'eau.

Si cette dissolution est un peu acide et étendue, elle dépose, à une température de + 10° environ, des octaèdres à base carrée, dont le sommet est tronqué et remplacé par une base bien prononcée.

Ces cristaux perdent 1 équivalent d'eau à 100°, et le reste à 275° ; en perdant leur eau, ils se colorent en rouge.

Il existe plusieurs acétates doubles, formés par la combinaison de l'acétate d'uranium avec d'autres acétates.

Ces acétates doubles sont obtenus par deux méthodes différentes.

Lorsque la base que l'on veut combiner avec l'acétate d'uranium forme un carbonate soluble, on verse une dissolution chaude de ce carbonate dans une dissolution chaude d'acétate neutre d'uranium. On s'arrête dès qu'on voit apparaître un précipité d'uranate de la base dont on fait usage. Alors on ajoute dans la liqueur une faible quantité d'acide acétique, qui dissout ce précipité ; on laisse refroidir; le sel se dépose pendant le refroidissement.

Lorsque la base forme un carbonate insoluble, on fait bouillir ce car-

bonate avec une dissolution d'azotate d'uranium, jusqu'à ce que l'oxyde d'uranium soit totalement précipité. On ajoute de l'acide acétique dans la liqueur; le précipité se dissout, et lorsque cette dissolution est complète, on fait cristalliser.

Acétate d'uranium et de potasse. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(KO,C^4H^3O^3),2HO$. — Ce sel cristallise en prismes jaunes. Il est soluble dans l'eau froide. Si l'on fait bouillir cette dissolution, le sel se décompose et laisse un résidu d'uranate de potasse.

Acétate d'uranium et de soude. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(NaO,C^4H^3O^3)$. — Ce sel cristallise en tétraèdres réguliers, dont les angles sont tronqués et présentent les faces du dodécaèdre rhomboïdal.

Acétate d'uranium et d'ammoniaque. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(AzH^3,HO,C^4H^3O^3)$, 6HO. — Cet acétate double cristallise sous la forme d'aiguilles jaunes, soyeuses. Il est très soluble dans l'eau.

Acétate d'uranium et de baryte. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(BaO,C^4H^3O^3),6HO$. — Ce sel cristallise en paillettes jaunes, brillantes, qui perdent leur eau de cristallisation à 275°; elles sont assez solubles dans l'eau.

Acétates d'uranium et de strontiane, d'uranium et de chaux. — Ces deux acétates sont très solubles dans l'eau.

Acétate d'uranium et de zinc. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(ZnO,C^4H^3O^3),3HO$. — Ce sel se présente en cristaux d'un jaune clair; ces cristaux perdent leur eau de cristallisation à 275°, et se décomposent à une température plus élevée.

Acétate d'uranium et de plomb. $(U^2O^3,C^4H^3O^3),(PbO,C^4H^3O^3),6HO$. — Cet acétate diffère par sa constitution des sels précédents.

Il ne contient plus, en effet, qu'un seul équivalent d'acétate d'uranium pour 1 équivalent d'acétate de plomb. Ses cristaux ont la forme d'aiguilles. Ils sont légèrement jaunâtres, et perdent leur eau de cristallisation à 275° environ.

Acétate d'uranium et d'argent. $(U^2O^3,C^4H^3O^3)^2,(AgO,C^4H^3O^3),2HO$. — Ce sel cristallise comme l'acétate double d'uranium et de potasse. Il est d'une couleur verdâtre. On peut le chauffer à 100°, sans qu'il abandonne son eau de cristallisation. Si l'on élève la température à 275°, il se colore en bleu. L'eau froide le dissout assez bien, et l'eau chaude le décompose.

Acétate d'argent. $AgO,C^4H^3O^3$. — L'acétate d'argent cristallise en lames minces et flexibles, qui sont à peine solubles dans l'eau.

On le prépare en versant de l'acétate de soude dans de l'azotate d'argent.

Acétate de protoxyde de mercure. $Hg^2O,C^4H^3O^3$. — Ce sel cristallise en lames micacées. Il est anhydre et peu soluble dans l'eau. La chaleur le décompose en mercure métallique, en gaz acide carbonique, et en acide acétique.

On le prépare en précipitant de l'azotate de mercure par un acétate soluble.

Acétate de peroxyde de mercure. $HgO,C^4H^3O^3$. — Cet acétate cristallise en lames micacées et brillantes. Ces lames sont solubles dans l'eau, à chaud et à froid. L'alcool et l'éther les décomposent, en régénérant l'oxyde de mercure.

On les prépare en faisant dissoudre de l'oxyde rouge de mercure dans de l'acide acétique, et en évaporant convenablement cette liqueur.

Acétate de mercure et d'ammoniaque. $HgO,C^4H^3O^3,AzH^3,2HO$. — Ce sel double cristallise en tables rhomboïdales. Il est très soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. Une chaleur de 100° lui fait perdre 31 pour 100 de son poids, et le transforme en une poudre jaune qui a pour formule :

$$(HgO)^4,C^4H^3O^3,AzH^3,HO.$$

On le prépare en agitant l'oxyde de mercure récemment précipité avec une dissolution d'ammoniaque.

ACTION DE L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACÉTATE DE POTASSE.

CHLORURE D'ACÉTYLE. $C^4H^3ClO^2$.

C^4	300,00		30,59
H^3	37,50		3,82
Cl	443,20		45,19
O^2	200,00		20,40
	980,70		100,00

Lorsqu'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acétate de potasse fondu, il se produit du phosphate de potasse et un corps particulier nommé *chlorure d'acétyle :*

$$\underbrace{PhO^2Cl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} + \underbrace{3(KO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de potasse.}} = \underbrace{(KO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate de potasse.}} + \underbrace{3(C^4H^3O^2Cl)}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}.$$

Ce corps est liquide, incolore, très mobile, d'une odeur insupportable. Il répand des vapeurs blanches quand on le met en contact avec l'air humide. Sa densité, prise à + 11°, est de 1,125. Il bout à 55°; la densité de sa vapeur est égale à 2,72.

Le chlorure d'acétyle, versé dans l'eau, se transforme en acide chlorhydrique et en acide acétique :

$$C^4H^3ClO^2 + 2HO = C^4H^3O^3,HO + HCl.$$

Si on laisse tomber quelques gouttes d'eau sur le chlorure d'acétyle, la décomposition est si rapide, qu'il en résulte une explosion.

L'acétate de potasse, traité par le chlorure d'acétyle, donne de l'acide acétique anhydre :

$$\underbrace{3(KO,C^4H^3O^3)}_{\text{Acétate de potasse,}} + \underbrace{3(C^4H^3O^2Cl)}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{3(KCl)}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{6(C^4H^3O^3)}_{\text{Ac. acétique anhydre.}}.$$

L'ammoniaque et l'aniline forment des amides particulières en réagissant sur le chlorure d'acétyle.

Le sulfure de plomb et le chlorure d'acétyle se décomposent mutuellement, et donnent naissance à un liquide incolore, d'une odeur désagréable, et qui paraît être le *sulfure d'acétyle*.

L'appareil dans lequel on prépare le chlorure d'acétyle se compose d'une cornue tubulée A (*fig.* 54), munie d'une allonge D communiquant avec un récipient E convenablement disposé pour être refroidi.

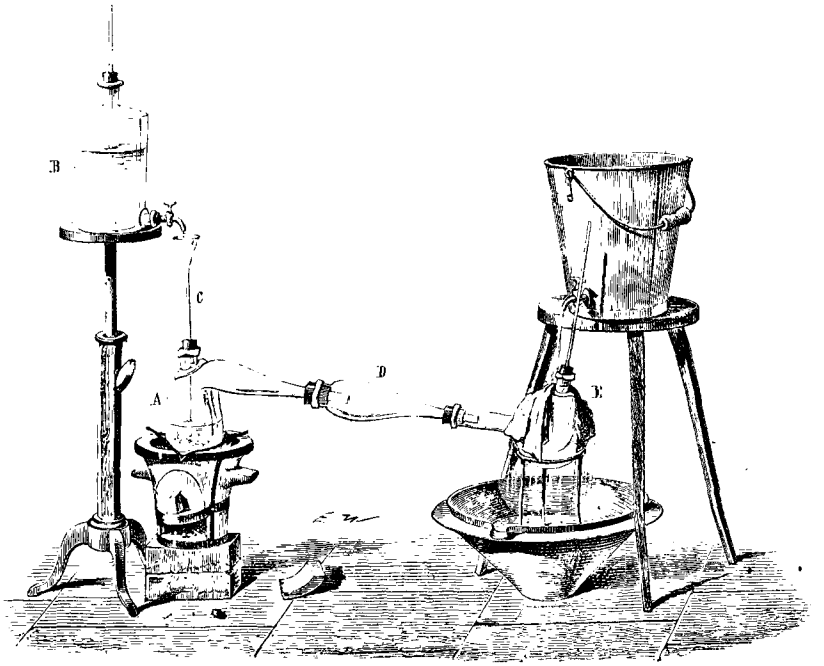


Fig. 54.

Un tube à entonnoir C, dont le bec effilé est adapté à la tubulure, permet de faire arriver goutte à goutte l'oxychlorure de phosphore que contient le flacon B sur l'acétate de potasse que l'on a introduit dans la cornue. Le mélange s'échauffe assez pour que, sans intervention de chaleur extérieure, le chlorure d'acétyle passe dans le récipient.

On rectifie ce corps sur du nouvel acétate de potasse, puis on le dis-

tille une dernière fois, en recueillant seulement les parties qui bouillent à 55°, point d'ébullition du chlorure d'acétyle pur. (GERHARDT.)

Il existe des dérivés chlorés du chlorure d'acétyle : le *chlorure de trichloracétyle* $C^4Cl^4O^2$, appelé aussi *aldéhyde perchloré*, qui sera étudié au chapitre des éthers, et le *phosphure de trichloracétyle* $C^4H^2Cl^3PhO^2$.

BROMURE D'ACÉTYLE. $C^4H^3O^2Br$.

Le bromure d'acétyle est liquide, incolore. Au contact de l'air, il répand d'épaisses vapeurs blanches et se colore en jaune. A 81°, il entre en ébullition.

L'eau décompose le bromure d'acétyle en acides bromhydrique et acétique.

On obtient ce corps en traitant l'acide acétique monohydraté par le perbromure de phosphore. (M. RITTER.)

IODURE D'ACÉTYLE. $C^4H^3O^2I$.

Ce corps se produit lorsqu'on fait réagir l'iode sur l'acide acétique, en présence du phosphore. Le produit obtenu est rectifié sur du phosphore, puis sur du mercure.

Ainsi préparé, l'iodure d'acétyle constitue un liquide toujours coloré en brun. Sa densité est de 1,980 ; il entre en ébullition à 108°.

Il répand des vapeurs à l'air ; l'eau le décompose en acides acétique et iodhydrique. (M. CAHOURS, M. GUTHRIE.)

ACIDE IODOACÉTIQUE. $C^4H^3IO^4$.

L'acide iodoacétique cristallise en tables rhomboïdales ; il n'est pas déliquescent, fond à 82° et se prend en masse à 81°,5. La décomposition commence déjà à cette température. Mis en ébullition avec de l'oxyde d'argent, il donne naissance à de l'iodure d'argent et à de l'*acide glycollique*.

On ne peut pas obtenir l'acide iodoacétique par l'action directe de l'iode sur l'acide acétique ; il faut faire réagir de l'iodure de potassium sur l'éther bromacétique ; le liquide jaunit et s'échauffe sensiblement. Au bout de quelques heures de repos, à l'obscurité et à une température de 40° à 50°, on sépare par filtration le bromure de potassium qui résulte de cette réaction et on lave à l'alcool froid ; on évapore ensuite au bain-marie, et l'on fait bouillir la combinaison éthylique avec de l'eau de baryte jusqu'à ce que l'odeur produite en premier lieu se soit dissipée. A ce moment, on élimine la baryte par un courant d'acide carbonique, on filtre et l'on évapore au bain-marie : il se forme une cristallisation d'*iodoacétate de baryte* assez soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool.

On isole l'acide iodoacétique en traitant le sel de baryte par l'acide sulfurique.

Les *iodoacétates de potasse et d'ammoniaque* sont déliquescents; celui de plomb cristallise en prismes à 4 pans et donne de l'acide glycollique par la simple ébullition, ou même à froid, par l'action de l'acide sulfhydrique. (MM. PERKIN et DUPPA.)

PHOSPHURE D'ACÉTYLE. $C^4H^5PhO^2$.

Le phosphure d'acétyle n'a pas encore été obtenu, mais il existe un dérivé chloré, le *phosphure de trichloracétyle* ou *chloracétyphide* $C^4H^2Cl^3PhO^2$, qui résulte de la réaction de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure de trichloracétyle.

$$C^4Cl^3O^2Cl + PhH^3 = C^4Cl^3O^2Cl + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} Ph = HCl + \left.\begin{matrix}C^4Cl^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\} Ph.$$

Chlorure de trichloracétyle. — Hydrogène phosphoré.

Ce composé phosphoré se produit également lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans du formiate d'éthyle perchloré; il y a en même temps dégagement d'acide chloroxycarbonique.

Le phosphure de trichloracétyle se présente sous la forme de petites paillettes blanches, cristallines, très légères, d'une odeur alliacée et d'une saveur amère. Cette substance est insoluble dans l'eau; l'alcool, l'éther et l'esprit de bois en retiennent des traces; l'air ne l'altère pas à la température ordinaire, mais, chauffée, elle se décompose en laissant un résidu composé de charbon et d'acide phosphorique. (M. CLOEZ.)

ACÉTAMIDE. $C^4H^5AzO^2$.

C^4	300,00		40,67
H^5	62,50		8,47
Az	175,00		23,72
O^2	200,00		27,14
	737,50		100,00

L'acétamide se produit par l'action de l'ammoniaque sur l'éther acétique. Elle est solide, déliquescente, cristalline; elle fond à 78°, et bout à 221°. Sa saveur est fraîche et sucrée.

Soumise à l'action de l'acide phosphorique anhydre, l'acétamide donne de l'*acétonitrile* identique avec le *cyanhydrate de méthylène* (éther cyanhydrique de l'esprit de bois) :

$$C^4H^3Az = C^2H^3Cy.$$

L'acétamide, par l'action du potassium, donne de la potasse, de l'hydrogène libre, un carbure d'hydrogène gazeux, et du cyanure de potassium. (MM. DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC.)

L'acétamide peut former avec les acides des combinaisons salines parfaitement bien définies. L'oxychlorure de phosphore mélangé à l'acétamide fondue donne, par le refroidissement, une masse qui paraît être une combinaison d'acétamide et d'oxychlorure de phosphore. Ce corps, au contact de l'alcool, se décompose en éther phosphorique et en acide chlorhydrique qui se combine avec l'acétamide. Par le refroidissement, ou mieux encore par une addition d'éther, cette combinaison se précipite sous forme d'aiguilles incolores.

L'acétamide, chauffée dans un courant de gaz acide chlorhydrique sec, se décompose. Il se volatilise un liquide et un produit cristallin. Le liquide est formé par un mélange de chlorure d'acétyle et d'acide acétique anhydre. Le produit solide et cristallin est en partie soluble dans l'éther; la partie insoluble est du *chlorhydrate d'acétamide;* la solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer une matière grenue, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusible, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}Az^2O^6.$$

C'est un composé ou un mélange d'acétamide et de *diacétamide :*

$$\underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^8H^7AzO^4}_{\text{Diacétamide.}} = C^{12}H^{12}Az^2O^6.$$

Le résidu qui reste dans la cornue où a été chauffée l'acétamide dans le courant de gaz chlorhydrique, est un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorhydrate d'une nouvelle base qui forme avec le chlorure de platine un sel double dont la composition est exprimée par la formule

$$C^4H^6Az^2,HCl,PtCl^2.$$

Le sulfate de cette base forme, à l'état de pureté, des paillettes nacrées qui renferment $C^4H^6Az^2,SO^3,HO$.

Cet alcaloïde a reçu le nom d'*acédiamine*, il n'a pas encore été isolé; lorsqu'il est déplacé par une base plus forte, il se dédouble en ammoniaque et en acide acétique :

$$C^4H^6Az^2 + 4HO = C^4H^4O^4 + 2AzH^3.$$

L'acédiamine peut être envisagée comme dérivant de l'action de 2 équivalents d'ammoniaque sur 1 équivalent d'acide acétique.

Il existe entre l'acétamide et l'acédiamine la même relation qu'entre l'alcool et l'éthylamine :

$$\underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6Az^2}_{\text{Acédiamine.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} + 2HO.$$

L'acédiamine peut être envisagée comme dérivant d'une molécule

d'ammoniaque par la substitution du groupe C^4H^4Az à un équivalent d'hydrogène :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^4Az \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

On pourrait aussi la faire dériver de deux molécules d'ammoniaque par la substitution du radical triatomique C^4H^3 à 3 équivalents d'hydrogène :

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2 \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2;$$

ou enfin l'envisager comme de l'acétonitrile conjugué avec de l'ammoniaque :

$$C^4H^3Az + AzH^3$$

Quant à la basicité de l'acédiamine, elle peut être déduite de celle des substances dont elle dérive (acide acétique et ammoniaque) en suivant la formule suivante :

$$B = b + b' - \frac{aq}{2},$$

dans laquelle B exprime la basicité de la substance conjuguée, b et b' celle de ses éléments constituants, et aq le nombre d'équivalents d'eau éliminée. (M. Strecker.)

ACÉTANILIDE. $C^{16}H^9AzO^2$.

L'acétanilide cristallise en lames. Elle est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther. Soumise à l'action de la chaleur, elle entre en fusion à 112°, puis se volatilise.

La potasse en fusion la décompose ; il se forme de l'acétate de potasse et de l'aniline se dégage.

On obtient l'acétanilide en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'aniline : il y a un développement de chaleur considérable, et par le refroidissement on obtient une masse cristalline formée de chlorhydrate d'aniline et d'acétanilide ; ces cristaux, lavés à l'eau froide, laissent un résidu d'acétanilide qu'il suffit de faire recristalliser quelquefois pour l'obtenir à l'état de pureté. (Gerhardt.)

ÉTHYLACÉTAMIDE. $C^8H^9AzO^2$.

L'éthylacétamide constitue un liquide sirupeux qui, soumis à l'action de la chaleur, entre en ébullition à 105°. Sa densité est de 0,942. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool.

On obtient l'éthylacétamide en faisant réagir l'éthylamide sur l'éther acétique, ou en mettant en contact de l'acide acétique monohydraté et l'éther acétique. Dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique.

(M. Wurtz.)

Lorsqu'on chauffe à 180° ou 200°, dans un tube fermé à la lampe, un mélange de 1 équivalent d'éther cyanique et 2 équivalents d'acide acétique, on obtient de l'*éthyldiacétamide* et de l'acide carbonique.

L'éthyldiacétamide est liquide, incolore, bout à 192° ; sa densité est de 1,009. (M. WURTZ.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE ACÉTIQUE.

ACIDE CHLORACÉTIQUE. $C^4H^2ClO^3,HO$.

C^4.....	300,00	.....	25,40
H^2.....	25,00	.....	2,11
Cl.....	443,20	.....	37,53
O^3.....	300,00	.....	25,40
HO.....	112,50	.....	9,56
	1180,70		100,00

Cet acide est liquide, incolore, moins fluide que l'acide acétique, dont il possède l'odeur. Il décompose les carbonates avec effervescence, et ne précipite pas l'azotate d'argent.

Pour obtenir l'acide chloracétique, on fait agir, à l'abri de la radiation solaire, du chlore desséché sur de l'acide acétique étendu de la moitié de son volume d'eau. L'action est très lente, même en la favorisant par une élévation de température de 100°. Lorsqu'elle paraît épuisée, on fait passer un courant d'acide carbonique sec dans la liqueur, en maintenant toujours la température à 100°, de manière à expulser l'excès de chlore. (M. LEBLANC.)

M. Hofmann a proposé de remplacer le procédé de M. Leblanc par le suivant :

Il introduit de l'acide acétique cristallisable dans une cornue, qu'il maintient à une température constante de 120°, au moyen d'un bain formé par une dissolution bouillante d'azotate de soude ; il fait arriver du chlore dans l'acide, et, pendant toute la durée de l'opération, expose l'appareil à l'action des rayons solaires directs ou réfléchis à l'aide d'une glace.

Dès que le chlore commence à se dégager et se montre dans l'atmosphère de la cornue, la réaction est complète. Le produit formé dans ces circonstances consiste en grande partie en acide monochloracétique. On le soumet à une distillation fractionnée, en recueillant à part le liquide qui passe entre 185° et 187°, et qui se prend ordinairement en une masse d'aiguilles fusibles de 45° à 47°. Ce sont ces aiguilles qui, d'après M. Hofmann, constituent l'acide monochloracétique. La densité de cet acide à 73° est de 1,3947. Il cristallise en tables rhomboïdales.

Sans odeur, à froid, il fournit des vapeurs très irritantes. Il est déliquescent et produit un abaissement de température en se dissolvant dans l'eau. On prépare facilement les monochloracétates en traitant sa solution aqueuse par les oxydes et les carbonates.

Lorsque l'acide monochloracétique est chauffé avec un excès de potasse caustique, il ne se dégage pas de gaz des marais chloré (C^2H^3Cl, chlorure de méthyle), comme on pourrait s'y attendre, mais il se forme probablement de l'acide glycollique en vertu de la réaction suivante :

$$C^4H^2ClO^3 + KO + 2HO = C^4H^4O^6 + KCl.$$

(M. Hofmann.)

En chauffant dans des tubes scellés, et à une température de 130°, un mélange de 1 volume de brôme et 4 volumes d'acide acétique, il se forme de l'*acide monobromacétique* $C^4H^3BrO^4$ cristallisable, en rhomboèdres; cet acide ne peut pas être volatilisé sans décomposition.

(MM. Perkin et Duppa.)

CHLORACÉTATES.

Chloracétate de potasse. — Ce sel est déliquescent et soluble dans l'eau.

Chloracétate d'argent. $AgO,C^4H^2ClO^3$. — Le chloracétate d'argent cristallise en écailles brillantes. Ce sel est très altérable à la lumière et soluble dans l'eau ; lorsqu'on le calcine, il laisse un résidu de chlorure d'argent.

ACIDE TRICHLORACÉTIQUE. $C^4Cl^3O^3,HO$.

C^4	300,00	.....	14,69
Cl^3	1329,60	.....	65,10
O^3	300,00	.....	14,69
HO	112,50	.....	5,52
	2042,10		100,00

Cet acide, découvert par M. Dumas, s'obtient en exposant à la radiation solaire de grands flacons bouchés à l'émeri, dans lesquels on a introduit 9 décigrammes d'acide acétique cristallisable pour chaque litre de chlore. En négligeant les produits secondaires qui prennent naissance dans cette réaction, la formation de l'acide trichloracétique pur est représentée par la formule suivante :

$$C^4H^3O^3,HO + Cl^6 = C^4Cl^3O^3,HO + 3HCl.$$

L'acide trichloracétique se dépose contre les parois du flacon sous la forme de flocons blancs. La réaction n'est pas aussi simple que le repré-

sente la formule précédente : il se forme, en même temps que l'acide trichloracétique, de l'acide chloroxycarbonique, de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et une liqueur éthérée contenant du chlore.

On reprend les cristaux par l'eau et l'on fait cristalliser la liqueur; l'acide oxalique se dépose le premier, tandis que l'acide trichloracétique reste dans les eaux mères.

L'acide trichloracétique se produit aussi :

1° Par l'action de l'eau sur l'aldéhyde perchloré ;

2° Par l'action simultanée du chlore et de l'eau sur le protochlorure de carbone ;

3° Par la décomposition des éthers éthyliques perchlorés, sous l'influence de l'eau et des alcalis ;

4° Par l'oxydation du chloral. Si l'on agit sur du chloral liquide, on détermine l'oxydation au moyen d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique ; si l'on opère sur du chloral solide, on se sert simplement d'acide azotique concentré.

Le chloral est placé dans une cornue avec l'acide azotique fumant ; le mélange s'échauffe d'abord et dégage de grandes quantités de vapeurs rutilantes, mais bientôt l'action se ralentit et devient assez faible pour nécessiter l'emploi de la chaleur. On chauffe alors, et l'excès d'acide azotique distille. Lorsque cet excès d'acide est éliminé, on reprend le résidu par l'eau, et l'on fait cristalliser la dissolution dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique.

L'acide trichloracétique obtenu par cette méthode cristallise en rhomboèdres incolores, dont la densité est égale à 1,617. Ces cristaux sont très déliquescents; ils ont une odeur faible; leur saveur est âcre et acide ; ils blanchissent la langue à la manière de l'eau oxygénée. Ils fondent à 46°, et se volatilisent sans décomposition à 200°. La densité de leur vapeur est représentée par le nombre 5,3.

L'acide trichloracétique, chauffé dans un tube de verre avec de l'acide sulfurique, dégage de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de carbone; mais la plus grande partie de l'acide trichloracétique échappe à cette décomposition et vient cristalliser en octaèdres réguliers sur les parois froides du tube.

Le potassium peut, comme nous l'avons dit, transformer l'acide trichloracétique en acide acétique.

Quand on fait bouillir l'acide trichloracétique avec un excès d'ammoniaque, il se convertit en chloroforme et en carbonate d'ammoniaque.

TRICHLORACÉTATES.

L'acide trichloracétique a la même capacité de saturation que l'acide acétique ; tous les trichloracétates sont solubles dans l'eau.

Les trichloracétates métalliques, soumis à l'action de la chaleur, dégagent de l'acide chloroxycarbonique, de l'oxyde de carbone, et laissent

pour résidu un chlorure métallique. Cette décomposition peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{MO,C^4Cl^3O^3}_{\text{Trichloracétate métallique.}} = MCl + \underbrace{(COCl)^2}_{\text{Acide chloroxycarb.}} + \underbrace{2CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

Trichloracétate de potasse. $KO,C^4Cl^3O^3$. — Ce sel cristallise en fibres soyeuses. Il n'est pas déliquescent ; lorsqu'on le chauffe avec de l'hydrate de potasse en excès, il se décompose en chloroforme et en carbonate de potasse :

$$KO,C^4Cl^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2HCl^3.$$

On a rapproché cette décomposition de celle qu'éprouve, sous l'influence de l'hydrate de potasse, l'acétate de potasse, qui donne du carbonate de potasse et de l'hydrogène protocarboné, C^2H^4 :

$$KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^4.$$

On prépare le trichloracétate de potasse en neutralisant l'acide trichloracétique par du carbonate de potasse, et en laissant évaporer spontanément la liqueur.

Trichloracétate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^4Cl^3O^3,4HO$. — Ce sel est très soluble dans l'eau. Il cristallise sous la forme de prismes. Ces cristaux sont fusibles à 80°, et décomposables à 110° ou 115° en oxyde de carbone, gaz acide chloroxycarbonique, chloroforme et chlorhydrate d'ammoniaque.

Ils se transforment, sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, en *trichloracétonitrile* (*cyanure de trichlorométhyle*).

Les *trichloracétates de baryte et de chaux* sont très solubles dans l'eau.

Trichloracétate d'argent. $AgO,C^4Cl^3O^3$. — Le trichloracétate d'argent se présente sous la forme de cristaux grenus. Ces cristaux sont très altérables à la lumière, et peu solubles dans l'eau. Lorsqu'on les chauffe sur une feuille de papier, ils fusent brusquement, répandent des vapeurs qui possèdent l'odeur de l'acide trichloracétique, et laissent un résidu de chlorure d'argent.

On prépare le trichloracétate d'argent en faisant dissoudre l'oxyde d'argent humide dans l'acide trichloracétique, et en exposant cette dissolution dans le vide, à l'abri de la lumière.

ACÉTAMIDE TRICHLORÉE (CHLORACÉTAMIDE). $C^4Cl^3H^2AzO^2$.

C^4	300,00		14,78
Cl^3	1329,60		65,56
H^2	25,00		1,23
Az	175,00		8,62
O^2	200,00		9,86
	2029,60		100,00

L'acétamide trichlorée, appelée également *chlorocarbéthamide*, a été découverte par M. Cloëz. Cette amide cristallise sous la forme de prismes droits à base rectangulaire, dont les quatre arêtes verticales sont tronquées, et donnent ainsi un prisme à six faces, dont les angles sont de 120°. Les bases sont remplacées par un biseau à facettes striées.

Ces cristaux se clivent facilement, sont fusibles à 135°, et distillent sans altération.

Ils ont une odeur aromatique assez agréable, et une saveur sucrée très prononcée.

L'acide phosphorique transforme la chloracétamide en *acétonitrile trichloré* : C^4Cl^3Az.

Lorsqu'on fait bouillir la chloracétamide avec la potasse, on obtient un dégagement d'ammoniaque; ce dégagement ne se produit pas quand on chauffe un mélange de chloracétamide et de chaux vive en poudre.

L'ammoniaque dissout lentement la chloracétamide, et laisse ensuite déposer des prismes de trichloracétate d'ammoniaque.

On obtient la chloracétamide : 1° En mettant en contact pendant quelques minutes l'éther trichloracétique avec une dissolution d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4Cl^3O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther trichloracétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4Cl^3H^2AzO^2}_{\text{Chloracétamide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

2° Par l'action du gaz ammoniac sur l'aldéhyde perchloré :

$$C^4Cl^4O^2 + 2AzH^3 = C^4Cl^3O^2AzH^2 + AzH^3,HCl.$$

Tous les éthers perchlorés, formant parmi les produits de leur décomposition ignée de l'aldéhyde perchloré, donnent de la trichloracétamide par l'action de l'ammoniaque sur ces produits. Tels sont l'éther perchloré, l'éther acétique perchloré, l'éther succinique perchloré, l'éther chloroformique, etc., etc.

QUADRICHLORACETAMIDE (ACIDE CHLORACÉTAMIQUE). $C^4Cl^4HAzO^2$.

C^4	300,00		12,19
Cl^4	1772,80		72,05
H	12,50		0,50
Az	175,00		7,11
O^2	200,00		8,15
	2460,30		100,00

Ce corps cristallise sous la forme d'aiguilles prismatiques. Ces aiguilles sont incolores, inodores, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, dans l'esprit de bois et très solubles dans l'éther.

La quadrichloracétamide se dissout aussi à froid dans la potasse et dans l'ammoniaque, et forme avec ces deux alcalis des composés cristallisables.

Si l'on fait bouillir une dissolution de potasse dans laquelle on a ajouté de la quadrichloracétamide, il ne se produit aucune combinaison, et l'on n'obtient qu'un dégagement d'ammoniaque, du chlorure de potassium et du carbonate de potasse :

$$C^4Cl^4HAzO^2 + 8(KO,HO) = AzH^3 + 4KCl + 4(KO,CO^2) + 6HO.$$

Lorsqu'on évapore dans le vide une dissolution ammoniacale de quadrichloracétamide, on obtient une masse amorphe, déliquescente, qui se transforme bientôt en paillettes brillantes.

La dissolution de ces paillettes est neutre et ne forme aucun précipité dans les sels de plomb ou d'argent.

On prépare la quadrichloracétamide en exposant à l'action du chlore de la trichloracétamide humectée d'eau. (M. Cloez.)

ACIDE SULFACÉTIQUE. $C^4H^2O^2,(SO^3)^2,2HO$.

C^4	300,00		17,14
H^2	25,00		1,42
O^2	200,00		11,42
$(SO^3)^2$	1000,00		57,14
2HO	225,00		12,88
	1750,00		100,00

L'acide sulfacétique cristallise en aiguilles soyeuses. Ces aiguilles sont déliquescentes et très solubles dans l'eau. Elles fondent à 62° et se prennent en masse par le refroidissement; si l'on élève la température jusqu'à 160°, l'acide sulfacétique commence à se décomposer en répandant une odeur d'acide tartrique grillé, mais la décomposition n'est complète qu'à 200°.

La dissolution aqueuse de l'acide sulfacétique est très acide. Lorsqu'elle

est très étendue, elle ne produit aucun précipité dans les sels de chaux, de fer, d'argent et de mercure. Si elle est concentrée, elle forme un précipité cristallin dans les sels de baryte ; ce précipité se dépose au bout de quelque temps.

La préparation de l'acide sulfacétique est délicate, et demande du soin. On ajoute par petites portions 1 partie d'acide sulfurique anhydre dans 4 ou 5 parties d'acide acétique concentré. Lorsque le mélange est bien homogène, on le porte lentement à 70°, et on le maintient pendant quelques jours à cette température. Ensuite on l'étend d'eau et on le sature par du carbonate de plomb. La liqueur, filtrée et convenablement évaporée, dépose du sulfacétate de plomb. Ce sel, dissous dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique, donne de l'acide sulfacétique.

(M. MELSENS.)

SULFACÉTATES.

L'acide sulfacétique est bibasique ; les sulfacétates ont pour formule générale :

$$(MO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2.$$

Sulfacétate de potasse. $(KO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2,2HO$. — Le sulfacétate de potasse peut cristalliser. Il se dissout facilement dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur.

Sulfacétate de baryte. $(BaO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2,3HO$. — Ce sel se dépose de sa dissolution sous la forme de petits cristaux opaques, qui adhèrent fortement aux parois du vase. Ces cristaux ne se dissolvent dans l'eau qu'avec difficulté. On les rend anhydres en les chauffant à 250°.

Sulfacétate de plomb. $(PbO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2$. — Ce sel cristallise sous deux formes différentes : tantôt il présente l'aspect d'aiguilles prismatiques très courtes, qui partent d'un centre commun ; tantôt il forme des mamelons opaques qui perdent leur eau à 120°.

Sulfacétate d'argent. $(AgO)^2,C^4H^2O^2,(SO^3)^2$. — Le sulfacétate d'argent cristallise en prismes transparents, allongés, aplatis et terminés par des biseaux. Ce sel est soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on sature une dissolution d'acide sulfacétique par de l'oxyde d'argent ; la liqueur, évaporée à une douce chaleur, dépose de beaux cristaux de sulfacétate d'argent.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'alcool qui tient en suspension du sulfacétate d'argent, il se forme du chlorure d'argent et un liquide particulier dont la composition est encore inconnue. Ce liquide est acide et soluble dans l'eau. Il décompose à froid les carbonates, et ne forme aucun précipité dans les dissolutions d'azotate d'argent et de chlorure de baryum.

En le saturant par de l'oxyde d'argent, on produit un sel qui est soluble dans l'alcool absolu. Ce sel cristallise en paillettes nacrées; sa composition n'a pas été déterminée.

ACÉTONE. $C^6H^6O^2$.

C^6.....	450,00	.....	62,06
H^6.....	75,00	.....	10,34
O^2.....	200,00	.....	27,60
	725,00		100,00

Ce corps, connu également sous le nom de *méthylacétyle*, a été appelé pendant longtemps *esprit pyro-acétique*.

PROPRIÉTÉS.

L'acétone pure est limpide, incolore, d'une odeur particulière, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est de 0,792. Elle bout à 56°; la densité de sa vapeur est égale à 2,022 (M. Dumas). Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. En ajoutant dans sa dissolution aqueuse de la potasse caustique et du chlorure de calcium, on la voit surnager l'eau aussitôt, et former à la surface une couche éthérée. L'acétone est très combustible et brûle avec une flamme éclatante.

L'action du chlore sur l'esprit de bois donne trois produits que l'on peut considérer comme de l'acétone, $C^6H^6O^2$, dont 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par un nombre correspondant de molécules de chlore :

Acétone bichlorée.....	$C^6H^4Cl^2O^2$;
Acétone trichlorée.....	$C^6H^3Cl^3O^2$;
Acétone quadrichlorée...	$C^6H^2Cl^4O^2$.

(M. Bouis.)

L'acétone, traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, se convertit en *acétone quintichlorée* : $C^6HCl^5O^2$.

Sous la double influence du chlore et de la radiation solaire, l'acide citrique se change en *acétone perchlorée* : $C^6Cl^6O^2$. (M. Staedeler.)

En faisant réagir le brôme sur le citraconate de potasse, on obtient un composé liquide qui a pour formule : $C^4H^3Br^3O^2$ (*acétone tribromée*).

(M. Cahours.)

Dans l'action du phosphore sur l'acétone, il se produit trois acides nouveaux contenant du phosphore : l'*acide phosphacétique*, l'*acide acéphosique* et l'*acide acéphogénique*. (M. Zeise.)

L'acétone, traitée à chaud par l'acide azotique concentré, donne un liquide huileux, nommé *aldéhyde mésityque* : $C^6H^4O^3$.

Ce composé absorbe rapidement le gaz ammoniac et se transforme en une substance cristalline, l'*ammonialdéhyde mésityque*.

Il se produit, en outre, dans l'action de l'acide azotique sur l'acétone, un corps particulier que l'on a désigné sous le nom d'*azotite d'oxyde de ptéléyle*. L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé par l'acétone ; il se produit une liqueur brune et fumante contenant des produits peu étudiés, et notamment du *chlorure de mésityle* C^6H^5Cl. Ce produit se forme plus facilement en mélangeant petit à petit 2 parties de perchlorure de phosphore pour 1 partie d'acétone ; il se sépare un liquide oléagineux qui constitue le chlorure de mésityle, qu'une dissolution alcoolique de potasse convertit en *oxyde de mésityle*. Un mélange d'iode, de phosphore et d'acétone, soumis à la distillation, donne un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, et qui a été considéré comme de l'*iodure de mésityle*.

(M. KANE.)

Lorsqu'on soumet l'acétone à l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide cyanhydrique, on obtient un acide nouveau qui a été nommé *acide acétonique* : $C^8H^7O^5,HO$.

L'acide acétonique forme des cristaux prismatiques incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à une douce chaleur. Les acétonates cristallisent facilement ; le sel de baryte a pour formule : $BaO,C^8H^7O^5$.

(M. STAEDELER.)

Un mélange d'acétone, de sulfure de carbone et d'ammoniaque laisse déposer, au bout de quelque temps, des cristaux volumineux insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool ; leur dissolution alcoolique est précipitée par le bichlorure de platine et le bichlorure de mercure. Ils sont composés de : carbone, 45,24 ; hydrogène, 7,14 ; azote, 10,39 ; soufre, 37,23. (M. HLASIWETZ.)

Il résulte d'un travail intéressant publié par M. Kane, que l'acétone pourrait être considérée comme une espèce d'alcool, et dériverait d'un carbure d'hydrogène C^6H^4, qu'il a nommé *mésitylène* ou *mésitylol*.

Dans cette hypothèse, l'acétone et ses principaux dérivés devraient recevoir les dénominations suivantes :

$C^6H^6O^2$	Alcool mésityque (acétone).
C^6H^5O	Éther mésityque.
C^6H^5Cl	Éther chlorhydrique mésityque.
C^6H^5I	Éther iodhydrique mésityque.
$C^6H^5O,(SO^3)^2,HO$	Bisulfate mésityque.
C^6H^5O,SO^3,HO	Sulfate mésityque, etc., etc.

Nous devons dire toutefois que l'acétone paraît, dans quelques réactions, s'éloigner des alcools. Ainsi les dérivés de l'alcool reproduisent facilement l'alcool ou l'éther, tandis que les dérivés de l'acétone ne régénèrent jamais l'acétone (M. LIEBIG). On sait de plus que tous les alcools donnent, sous l'influence de la potasse hydratée, les acides qui leur correspondent (acides acétique, formique, valérianique, etc.). L'acétone, soumise à la même épreuve, ne produit pas d'acide correspondant.

(MM. DUMAS et STAS.)

M. Kane a obtenu le mésitylène C^6H^4 par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acétone ; ce carbure d'hydrogène est liquide, oléagineux, incolore ; son odeur est alliacée ; il est plus léger que l'eau ; son point d'ébullition est à 135°. L'action du chlore sur le mésitylène avait donné à M. Kane le composé C^6H^3Cl, *chloromésitylène*.

M. Cahours a été amené, par l'étude de la densité de vapeur du mésitylène, à doubler cette formule. Ce chimiste a obtenu le composé bromé et le composé azoté correspondant au chloromésitylène. Enfin M. Hofmann a étudié les réactions que présente le mésitylène sous l'influence des principaux réactifs, et a prouvé qu'il fallait tripler l'équivalent du mésitylène admis par M. Kane. Si l'on réunit en un tableau les composés nouveaux qu'il a produits et ceux qu'avaient obtenus MM. Cahours et Kane, on a la série suivante :

Mésitylène.....	$C^{18}H^{12}$. (Kane.)
Trichloromésitylène.....	$C^{18}H^9Cl^3$. (Kane.)
Tribromomésitylène.....	$C^{18}H^9Br^3$. (Cahours.)
Binitromésitylène.....	$C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$. (Hofmann.)
Trinitromésitylène.....	$C^{18}H^9(AzO^4)^3$. (Cahours.)
Acide sulfomésitylique.....	$C^{18}H^{12}(SO^3)^2$. (Hofmann.)

Le *trichloromésitylène* $C^{18}H^9Cl^3$ cristallise de sa dissolution éthérée bouillante en petits prismes solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, volatils sans décomposition, et que les alcalis n'altèrent pas. Ce composé s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans du mésitylène. Le *tribromomésitylène* $C^{18}H^9Br^3$ est produit en versant du brôme goutte à goutte dans du mésitylène, le mélange s'échauffe et se solidifie après avoir dégagé une quantité notable d'acide bromhydrique. Il se dissout dans l'alcool, qui l'abandonne sous la forme de cristaux aiguillés incolores et qui peuvent être volatilisés sans se décomposer. Le *binitromésitylène* $C^{18}H^9(AzO^4)^2$ cristallise en aiguilles allongées, volatiles et solubles dans l'alcool ; il est obtenu en faisant bouillir le mésitylène avec de l'acide azotique. Le *trinitromésitylène* $C^{18}H^9(AzO^4)^3$ est produit par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et azotique sur le mésitylène ; il se forme une matière blanche qui, sous l'influence d'une température modérée, se sublime en aiguilles fines excessivement blanches.

L'*acide sulfomésitylique* $C^{18}H^{12}(SO^3)O^2$ résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le mésitylène ; la liqueur devient brune et se prend, au contact de l'air, en une masse cristalline qui, saturée par du carbonate de plomb, donne du *sulfomésitylate de plomb* $[PbO,C^{18}H^{11}(SO^3)^2]$ soluble dans l'eau et l'alcool ; il cristallise sous la forme d'aiguilles. Le *sulfomésitylate d'argent* est très soluble dans l'eau ; soumis à l'action de la lumière, il noircit promptement.

M. Maule a obtenu la *nitromésidine*, alcali dérivé du binitromésitylène, en réduisant une dissolution alcoolique de ce dernier corps par l'acide sulfhydrique ; la liqueur, traitée ensuite par l'acide chlorhydrique, filtrée

et traitée par l'ammoniaque, laisse précipiter de la nitromésidine qu'on obtient pure en la dissolvant dans l'acide chlorhydrique, la précipitant par l'ammoniaque et la dissolvant dans l'alcool qui, par l'évaporation spontanée, l'abandonne en longues aiguilles jaunes, fusibles à 100° et volatiles sans décomposition. Elle possède une saveur amère; elle se dissout dans les acides pour former des sels cristallisables, mais peu stables, solubles dans l'alcool; l'eau les décompose tous, à l'exception du chloroplatinate et du phosphate. La vapeur de nitromésidine brûle avec une flamme bleue.

Le potassium attaque vivement l'acétone en donnant naissance à des composés dont la nature est encore peu connue.

La chaux vive paraît former avec l'acétone une combinaison particulière.

L'hypochlorite de chaux décompose l'acétone et la change en chloroforme.

Le gaz ammoniac réagit sur l'acétone et la convertit en un alcali nouveau, l'*acétonine*.

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acétone donne un corps sulfuré nommé *thiacétone*, qui se dédouble par la distillation en quatre produits, l'*acéthine*, la *mélathine*, la *thérytine* et l'*élathine*. (M. Zeise.)

Un mélange d'acétone, d'ammoniaque et de sulfure de carbone, dépose des cristaux jaunes de *sulfhydrate de carbacétine*. (M. Hlasiwetz.)

L'acide chromique transforme l'acétone en acide acétique.

(MM. Dumas et Stas.)

Lorsqu'on fait chauffer de l'acétone avec du bichlorure de platine, il se fait une réaction assez complexe. Parmi les différents corps qui prennent naissance, on peut isoler un composé, l'*acéchlorplatine*, représenté par la formule suivante :

$$C^6H^5O,PtCl.$$

C'est, comme on le voit, une combinaison d'éther mésityque et de protochlorure de platine. (M. Zeise.)

L'acétone $C^6H^6O^2$ présente une certaine tendance à se dédoubler en aldéhyde et en hydrogène bicarboné :

$$2(C^6H^6O^2) = 2(C^4H^4O^2) + C^4H^4. \text{ (M. Chancel.)}$$

Un mélange d'acide chlorhydrique et d'acétone, soumis à l'action d'un faible courant électrique produit par 3 éléments de Bunsen, donne naissance à un abondant dégagement d'hydrogène qui se rend au pôle négatif, tandis qu'il ne se produit que de faibles quantités de gaz au pôle positif. L'acide chlorhydrique est également décomposé, mais son chlore réagit sur l'acétone avec énergie en produisant de la chaleur. Le liquide se trouble par suite de la formation de gouttes huileuses qui se rassemblent au fond du vase; au bout de vingt-quatre

heures, il cesse de s'en former de nouvelles, on lave alors l'huile et on la dessèche. Soumise à la distillation, elle commence à bouillir à 90°, mais la majeure partie passe de 115° à 119°. Cette portion, agitée avec de l'oxyde de plomb, puis redistillée, bout à 117°, et présente exactement la composition de l'acétone monochlorée $C^6H^5O^2Cl$. C'est un liquide incolore, très limpide, et d'une odeur irritante. Sa densité est de 1,14 ; sa densité de vapeur est de 3,40. Ce corps n'est altéré ni par le contact de l'air, ni par la distillation ; il est sans action sur le tournesol ; il ne se mêle pas à l'eau.

Un mélange d'acétone et d'acide bromhydrique soumis aux mêmes influences donne un liquide incolore, qui brunit au contact de l'air et dont la vapeur est excessivement irritante ; sa composition correspond à celle de l'acétone monobromée $C^6H^5O^2Br$. Il en est de même d'un mélange d'acétone et d'acide iodhydrique. Si l'on dirige pendant plusieurs jours un courant électrique faible dans un mélange composé de 1 partie d'acétone, de 1 partie d'eau et de 1 partie d'acide azotique, le liquide reste limpide, mais prend une forte odeur de vinaigre. En le saturant par du carbonate de potasse et en traitant le sel obtenu par de l'alcool, on en retire de l'acétate de potasse. Le sel brut obtenu après la saturation de l'acide dégage, quand on le chauffe avec de la potasse, des vapeurs alcalines qui sont formées d'ammoniaque et de méthylamine. La présence de l'ammoniaque est due à l'action du courant électrique sur l'azote et l'hydrogène naissants ; celle de la méthylamine ne peut s'expliquer qu'en admettant que le radical C^2H^3 existe dans l'acétone, ou se produit en même temps que l'acide acétique lorsqu'elle se décompose. Cette expérience serait alors la vérification de l'hypothèse émise par Gerhardt, qui considérait l'acétone comme du *méthylure d'acétyle* $C^2H^3,C^4H^3O^2$, l'aldéhyde étant le *hydrure d'acétyle* $C^4H^3O^2,H$. (M. Riche.)

Si l'acétone est un hydrure où une molécule est remplacée par C^2H^3, elle devra donner, par l'action du perchlorure de phosphore, un composé analogue, un *méthylure de chloracétyle*. C'est en effet ce qui arrive lorsqu'on verse peu à peu de l'acétone sur du perchlorure de phosphore ; il se produit une réaction très vive, qu'il faut modérer au commencement en refroidissant l'appareil, et à la fin aider par une douce chaleur. Il se dégage de l'acide chlorhydrique : le liquide renferme de l'oxychlorure de phosphore et deux corps qu'on en sépare par lavage à l'eau et distillation. L'un de ces substances bout à 70° et a pour composition $C^6H^6Cl^2 = C^2H^3,C^4H^3Cl^2$; elle est isomère du chlorure de propylène. L'autre, liquide, qui est peut-être un produit de décomposition du premier, bout vers 30° ; sa composition correspond à la formule C^6H^5Cl.

L'électrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau aiguisée d'acide sulfurique produit de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'acide carbonique qui résultent de l'action comburante de l'oxygène sur l'acétone. (M. Friedel.)

PRÉPARATION.

L'acétone se produit dans la distillation des acétates, ou lorsqu'on chauffe du sucre, de la gomme, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, etc., en présence de la chaux. L'acétone se forme également lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Pour l'obtenir, on soumet à la distillation de l'acétate de chaux, qui se dédouble alors en acétone et en carbonate de chaux :

$$2(CaO,C^4H^3O^3) = 2(CaO,CO^2) + C^6H^6O^2.$$

Il se produit, en outre, dans la distillation de l'acétate de chaux, une huile insoluble dans l'eau, que l'on a nommée *dumasine*, et qui a pour formule $C^{20}H^{16}O^2$. (M. KANE.)

On prépare encore l'acétone en distillant dans une cornue de fer, ou dans une bouteille à mercure (*fig.* 55), un mélange formé de 2 kilogrammes d'acétate de plomb et de 1 kilogramme de chaux pulvérisée.

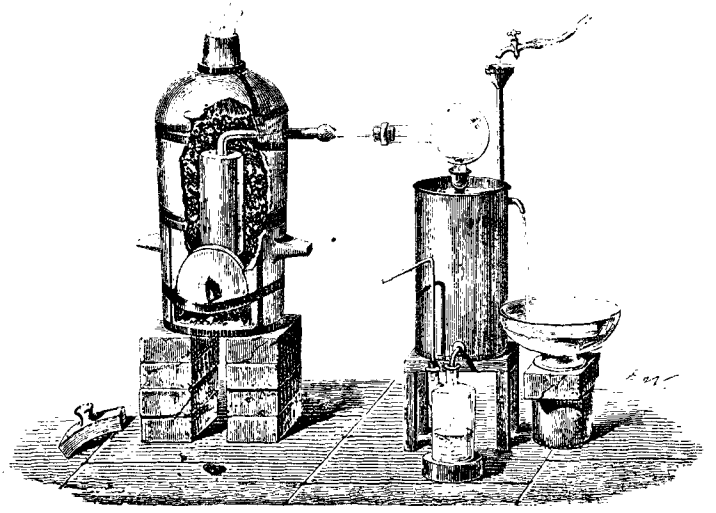


Fig. 55.

Le produit de la distillation, rectifié à plusieurs reprises sur du chlorure de calcium, puis distillé une dernière fois au bain-marie, donne de l'acétone pure.

CACODYLE ET SES DÉRIVÉS.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, on obtient un liquide fétide, spontanément inflam-

mable, connu sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*, du nom du chimiste qui en fit la découverte en 1760. Ce corps a été examiné dans ces dernières années par M. Bunsen, qui lui a donné le nom d'*oxyde de cacodyle*.

Les difficultés innombrables que M. Bunsen a surmontées dans ses recherches, et la netteté des résultats qu'il a obtenus, font considérer le travail de ce chimiste comme un des plus importants qui aient été publiés depuis longtemps. M. Bunsen a démontré que la liqueur de Cadet se comporte dans toutes ses réactions comme une base formée par la combinaison d'un équivalent d'oxygène avec un radical composé qu'il a nommé *cacodyle*, et qui a pour formule C^4H^6As. Cette théorie s'est trouvée confirmée par l'existence de ce radical que M. Bunsen est parvenu à isoler, et qui paraît se comporter dans ses réactions comme un métal. Le cyanogène de Gay-Lussac et le cacodyle de M. Bunsen sont les premiers radicaux composés qui aient été isolés. Pour donner, du reste, une idée de l'importance des recherches de M. Bunsen, il suffit d'indiquer les formules des principaux composés qu'a obtenus cet habile chimiste :

Cacodyle	C^4H^6As.
Protoxyde de cacodyle	C^4H^6AsO.
Bi-oxyde de cacodyle	$C^4H^6AsO^2$.
Acide cacodylique	$C^4H^6AsO^3$.
Sulfate d'oxyde de cacodyle	C^4H^6AsO,SO^3.
Azotate d'oxyde de cacodyle	C^4H^6AsO,AzO^5.
Cacodylates	$MO,C^4H^6AsO^3$.
Sulfures de cacodyle	C^4H^6As { S. S^2. S^3.
Sulfure de plomb et de cacodyle	$C^4H^6AsS^3,PbS$.
Sulfure d'argent et de cacodyle	$C^4H^6AsS^3,AgS$.
Sulfure d'or et de cacodyle	$C^4H^6AsS^3,Au^2S$.
Sulfure d'antimoine et de cacodyle	$3(C^4H^6AsS^3),Sb^2S^3$.
Séléniure de cacodyle	C^4H^6AsSe.
Tellurure de cacodyle	C^4H^6AsTe.
Sulfure de cuivre et de cacodyle	C^4H^6AsS,CuS.
Sulfure de bismuth et de cacodyle	$3(C^4H^6AsS^3),Bi^2S^3$.
Chlorures de cacodyle	C^4H^6As { Cl. Cl^3
Bromure de cacodyle	C^4H^6AsBr.
Iodure de cacodyle	C^4H^6AsI.
Fluorure de cacodyle	C^4H^6AsFl.
Cyanure de cacodyle	$C^4H^6AsC^2Az$.
Oxychlorure de cacodyle	$C^4H^6AsO,3(C^4H^6AsCl)$.
Oxybromure de cacodyle	$C^4H^6AsO,3(C^4H^6AsBr)$.
Oxy-iodure de cacodyle	$C^4H^6AsO,3(C^4H^6AsI)$.

Nous examinerons les principales combinaisons du cacodyle en suivant

les indications de M. Bunsen, qui sont résumées d'une manière remarquable dans l'ouvrage de Gerhardt.

CACODYLE. C^4H^6As.

C^4	300,00		22,85
H^6	75,00		5,71
As	937,50		71,44
	1312,50		100,00

Le cacodyle est un liquide visqueux, transparent, spontanément inflammable. Son odeur est insupportable, elle rappelle celle de l'hydrogène arsénié. Il est vénéneux, et agit directement sur la peau en produisant des démangeaisons douloureuses.

Lorsqu'on l'expose à un froid de — 6°, il cristallise en prismes à base carrée. Il bout à 170°; la densité de sa vapeur est représentée par le nombre 7,1. Si l'on élève la température jusqu'à 400°, il se décompose en arsenic et en carbures d'hydrogène gazeux. Dès qu'il est en contact avec l'air, il fume, s'enflamme, absorbe de l'oxygène, et se transforme successivement en oxyde de cacodyle, puis en acide cacodylique.

L'oxygène pur détermine une décomposition plus complète, il convertit le cacodyle en acide arsénieux et en acide carbonique. C'est en raison de cette grande affinité pour l'oxygène, que le cacodyle ramène l'indigo bleu à l'état d'indigo blanc, et réduit les sels de mercure, d'argent et d'or. Le cacodyle est peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent assez facilement. Il s'enflamme dans le chlore gazeux, et se transforme en chlorure de cacodyle sous l'influence de la dissolution aqueuse du chlore. Le soufre se dissout dans le cacodyle, et produit un sulfure ou un bisulfure de cacodyle.

L'acide azotique dissout le cacodyle; lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent dans cette dissolution, on obtient un azotate de cacodyle et d'argent qui cristallise par l'évaporation de la liqueur. L'acide sulfurique dissout le cacodyle à froid; lorsqu'on distille cette dissolution, on obtient un liquide huileux, dont l'odeur est très agréable. Le cacodyle peut s'unir au mercure.

On prépare le cacodyle en faisant réagir sur le chlorure de cacodyle des métaux tels que le fer, le zinc, l'étain, qui s'emparent du chlore et mettent le radical en liberté. Cette réaction doit être faite dans une atmosphère privée d'oxygène, parce que le cacodyle s'oxyde avec facilité.

On obtient aussi du cacodyle en chauffant du sulfure de cacodyle dans une cloche courbe placée sur du mercure; il se forme du sulfure de mercure, et le cacodyle est mis en liberté.

OXYDE DE CACODYLE. C^4H^6AsO.

C^4	300,00		21,23
H^6	75,00		5,30
As	937,50		66,37
O	100,00		7,10
	1412,50		100,00

L'oxyde de cacodyle pur est un liquide éthéré, limpide, incolore, d'un pouvoir réfringent très considérable, d'une odeur pénétrante. Il ne fume pas à l'air et s'oxyde très difficilement. Il bout à 120°. Ses vapeurs forment avec l'air un mélange détonant. C'est un poison énergique.

L'oxyde de cacodyle produit avec les hydracides des composés binaires.

Il précipite les sels d'argent et de mercure en blanc, les sels de platine en brun rougeâtre.

Il forme avec le cyanure de mercure un composé brun, qui ressemble au paracyanogène. Ce composé a une odeur de morilles desséchées.

L'oxyde de cacodyle se produit quand on expose le cacodyle à l'air, et lorsqu'on soumet l'acide cacodylique à des influences désoxydantes. Pour obtenir l'oxyde de cacodyle, on distille un mélange formé de 500 grammes d'acétate de potasse et 500 grammes d'acide arsénieux. Le mélange est introduit dans une cornue de verre placée sur un bain de sable. La cornue communique avec un récipient entouré de glace, dans lequel viennent se condenser les produits volatils ; ce récipient doit être muni d'un long tube qui permette aux gaz de s'échapper hors du laboratoire (*fig.* 56).

Le liquide que l'on obtient se partage en trois couches : la couche inférieure, formée d'un dépôt arsenical, est recouverte d'une liqueur brunâtre huileuse de cacodyle impur; la couche supérieure est composée d'eau, d'acétone et d'acide acétique. On soutire la couche qui contient l'oxyde de cacodyle impur; on l'agite avec de l'eau pour la laver, puis on la distille avec de l'eau dans une atmosphère privée d'air. Le produit est ensuite rectifié sur de la baryte ou de la chaux caustique. Les proportions indiquées précédemment donnent environ 150 grammes d'oxyde de cacodyle brut, si le récipient a été suffisamment refroidi. La réaction de l'acide arsénieux sur l'acétate de potasse peut être représentée par la formule suivante :

$$2(KO,C^4H^3O^3) + AsO^3 = 2CO^2 + 2(KO,CO^2) + C^4H^6AsO.$$

Mais cette réaction n'est pas aussi simple que l'indique cette formule, et l'oxyde de cacodyle obtenu par cette méthode n'est pas pur. Il contient du cacodyle qui modifie ses propriétés : ainsi, il est spontanément inflammable à l'air, et brûle avec une flamme blanche. Son point d'ébul-

lition s'est élevé à 150° ; il peut réduire un certain nombre de composés oxygénés, en passant lui-même à l'état d'acide cacodylique : l'indigo bleu, par exemple, dans cette circonstance, passe à l'état d'indigo blanc ; et les sels de mercure, d'argent et d'or, sont réduits à l'état métallique.

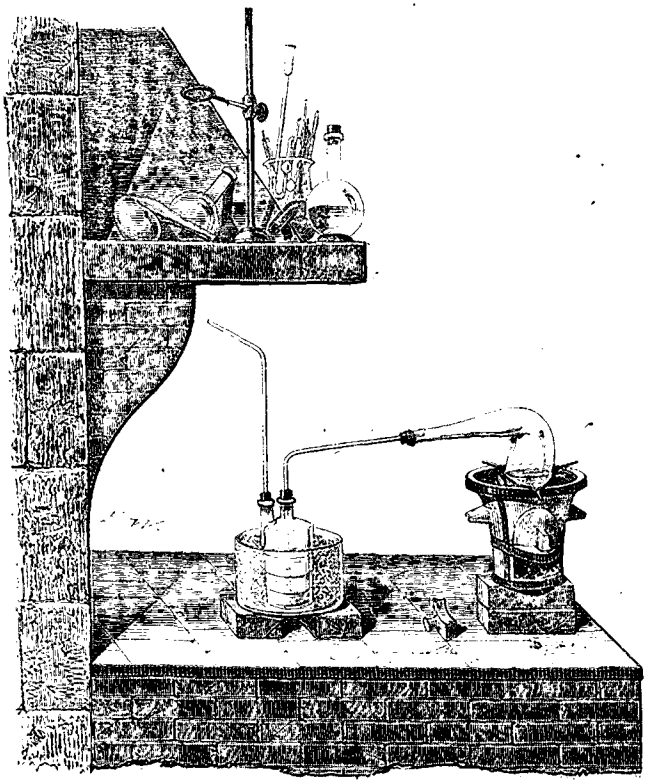


Fig. 56.

C'est le mélange obtenu dans l'opération précédente qui constitue la *liqueur fumante de Cadet*, ou *alcarsine*. Pour préparer l'oxyde de cacodyle pur, on fait arriver de l'air dans la liqueur de Cadet, assez lentement pour éviter l'inflammation.

On obtient ainsi une masse liquide, chargée de cristaux d'acide cacodylique. On dissout cette masse dans l'eau et l'on distille la dissolution. Il passe d'abord à la distillation de l'eau ayant une odeur de cacodyle, puis, à 120° environ, une huile peu soluble dans l'eau. C'est l'oxyde de cacodyle. On dessèche l'oxyde de cacodyle sur de la baryte caustique, puis on le rectifie par une seconde distillation, à l'abri du contact de l'air.

M. Bunsen avait donné le nom d'*oxyde de paracacodyle* à l'oxyde de

cacodyle pur, le croyant isomère avec la liqueur fumante de Cadet, qu'il considérait comme de l'oxyde de cacodyle ; mais ce chimiste a reconnu plus tard que la liqueur fumante de Cadet était un mélange de cacodyle et des produits de l'oxydation du cacodyle.

Bi-oxyde de cacodyle. $C^4H^6AsO^2$. — Le bi-oxyde de cacodyle est la liqueur visqueuse qui se forme lorsqu'on fait passer lentement de l'air dans le cacodyle. Comme il se produit presque toujours dans cette réaction de l'acide cacodylique, on purifie le bi-oxyde de cacodyle en le distillant avec de l'eau. L'oxyde seul distille, et l'acide cacodylique reste dans la cornue.

ACIDE CACODYLIQUE. $C^4H^6AsO^3,HO$.

C^4	300,00		17,39
H^6	75,00		4,34
As	937,50		54,34
O^3	300,00		17,39
HO	112,50		6,54
	1725,00		100,00

L'acide cacodylique cristallise en prismes obliques équilatéraux, à angles obliques et à faces terminales inégales. Il supporte une température de 200° sans se décomposer. Il est inaltérable à l'air sec, mais l'air humide le décompose. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Cet acide est inodore et paraît sans action sur l'économie animale, quoiqu'il renferme 54,34 pour 100 d'arsenic : 35 centigrammes dissous dans l'eau et injectés dans la veine jugulaire d'un lapin n'ont pas déterminé la mort, ni même aucun symptôme d'empoisonnement ; il n'y a pas eu non plus d'effet sensible par l'introduction de 30 centigrammes dans l'estomac, ni de 20 centigrammes dans les poumons.

(GERHARDT.)

L'acide phosphoreux, le protochlorure d'étain, le zinc métallique, le ramènent à l'état d'oxyde de cacodyle. On doit le considérer comme un acide faible. Il ne décompose, en effet, les carbonates qu'avec lenteur. Tous les cacodylates finissent par se dissoudre dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide cacodylique se dissout dans les acides chlorhydrique, bromhydrique et fluorhydrique concentré, et donne les composés :

$C^4H^6AsO^3,HCl,HO$;
$C^4H^6AsO^3,HFl,HO$;
$C^4H^6AsO^3,HBr,HO$.

La combinaison $C^4H^6AsO^3,HCl,HO$, qui a reçu le nom de *chlorhydrate de cacodyle basique*, se présente sous la forme de beaux cristaux lamel-

laires. Le composé $C^4H^6AsO^3$,HFl,HO, ou *fluorhydrate de cacodyle basique*, cristallise en prismes. Le *bromhydrate de cacodyle basique*, $C^4H^6AsO^3$, HBr,HO, s'obtient comme les précédents, en faisant dissoudre l'acide cacodylique dans une dissolution saturée d'acide bromhydrique; mais ce composé ne cristallise pas.

Lorsqu'on fait passer de l'acide iodhydrique sec sur de l'acide cacodylique pulvérisé, il se forme de l'iodure de cacodyle, de l'eau, et de l'iode est mis en liberté :

$$C^4H^6AsO^3,HO + 3HT = 4HO + 2I + C^4H^6AsI.$$

L'acide bromhydrique sec agit de la même manière.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide cacodylique solide ou en dissolution, et donne du bisulfure de cacodyle, de l'eau et du soufre. La solution alcoolique d'acide cacodylique donne du protosulfure de cacodyle quand on la traite par l'acide sulfhydrique

On obtient l'acide cacodylique en soumettant l'oxyde de cacodyle à des influences oxydantes. Il se prépare facilement en traitant l'oxyde de cacodyle par du bioxyde de mercure.

Cette opération exige un certain soin, parce que la masse s'échauffe beaucoup, et qu'une partie de l'oxyde, dont les vapeurs sont dangereuses à respirer, peut se volatiliser.

On évite cet inconvénient en mettant les deux corps sous une couche d'eau, et en refroidissant le vase dans lequel on opère.

L'oxydation marche très rapidement. Dès que le liquide s'est éclairci, on enlève le mercure réduit, et pour détruire le cacodylate de mercure qui a pu se former, on ajoute un peu d'oxyde de cacodyle dans la liqueur.

On s'arrête aussitôt que la liqueur a pris une faible odeur d'oxyde de cacodyle, et que l'ébullition ne sépare plus de mercure métallique. Alors on évapore et l'on reprend le résidu par l'alcool.

La dissolution alcoolique, convenablement concentrée, laisse bientôt cristalliser l'acide cacodylique.

CACODYLATES.

L'acide cacodylique, en se combinant avec les bases, forme des sels d'une apparence gommeuse, et rarement cristallisables.

Ils sont moins facilement décomposables par la chaleur que l'acide cacodylique, et laissent comme produits de cette décomposition des carbonates ou des arséniates de la base qui était unie à l'acide cacodylique.

Cacodylate de potasse. — Ce sel est déliquescent. On le prépare directement en neutralisant l'acide cacodylique par la potasse.

Cacodylate de soude. — Ce sel est moins déliquescent que le précédent. On le prépare par la même méthode.

Le *cacodylate d'ammoniaque* n'a pas encore été obtenu.

Cacodylate de fer. — On produit ce sel en faisant dissoudre du peroxyde de fer dans de l'acide cacodylique. La liqueur prend une teinte brune. Elle se décompose dès qu'on cherche à la concentrer.

Cacodylate de cuivre. — Ce sel est bleu; il a l'apparence d'une gomme. Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, elle laisse déposer du cuivre métallique dans un tel état de ténuité, qu'il traverse les filtres de papier sur lesquels on essaye de le retenir.

Cacodylate de mercure. — Ce sel cristallise en aiguilles blanches et lanugineuses, qui jaunissent au contact de l'eau et perdent une partie du mercure qu'elles renferment. Lorsqu'on les chauffe, elles se décomposent en dégageant des vapeurs de mercure et des produits arsenicaux.

On prépare le cacodylate de mercure en traitant l'oxyde de mercure, récemment précipité, par une dissolution concentrée d'acide cacodylique.

Cacodylate d'argent. — Le cacodylate d'argent cristallise sous la forme d'aiguilles allongées, qui sont groupées autour d'un centre commun. Ces aiguilles ne possèdent aucune odeur, et peuvent subir une dessiccation à 100°, sans éprouver la moindre altération.

On prépare le cacodylate d'argent en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide cacodylique. On évapore la liqueur à sec, puis on reprend le résidu par l'alcool, et l'on fait cristalliser.

Lorsqu'on traite le carbonate d'argent par l'acide cacodylique, on obtient un sel qui a la formule suivante :

$$AgO,3(C^4H^6AsO^3,2HO).$$

Enfin un mélange de dissolutions alcooliques d'azotate d'argent et d'acide cacodylique laisse cristalliser du cacodylate d'argent. Ce sel ne tarde pas à se transformer, au sein même de la liqueur, en paillettes brillantes dont la composition correspond à la formule

$$AgO,C^4H^6AsO^3,AgO,AzO^5.$$

Ce composé est peu stable; il noircit à la lumière, est assez soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool absolu.

Une température de 210° suffit pour le décomposer. Cette décomposition est toujours accompagnée d'une légère explosion.

PROTOCHLORURE DE CACODYLE. C^4H^6AsCl.

Lorsqu'on verse une dissolution étendue de bichlorure de mercure dans une dissolution alcoolique faible d'oxyde de cacodyle, on obtient un composé blanc cristallin qui est une combinaison d'oxyde de cacodyle et de bichlorure de mercure : $C^4H^6AsO,2HgCl$. En distillant ce composé avec de l'acide chlorhydrique, il passe à la distillation un liquide qui est du chlorure de cacodyle à peu près pur.

On produit encore le chlorure de cacodyle en faisant agir le chlore en dissolution dans l'eau sur le cacodyle.

Pour purifier le chlorure de cacodyle que l'on obtient par ces deux méthodes, on le laisse quelque temps en contact avec du chlorure de calcium, puis avec de la magnésie, et on le rectifie dans un appareil rempli d'acide carbonique.

Le chlorure de cacodyle pur est liquide, très fluide, spontanément inflammable; son odeur est fétide; son point d'ébullition est à 100° environ. Il paraît excessivement vénéneux. La plus faible quantité attaque la membrane interne du nez et celle des yeux. Sa vapeur, mêlée à l'oxygène, détone lorsqu'on la chauffe. Il est insoluble dans l'eau et l'éther; il se dissout en toutes proportions dans l'alcool. Les acides concentrés, tels que les acides sulfurique et phosphorique, en dégagent l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique détermine l'inflammation du chlorure de cacodyle.

Il brûle dès qu'il se trouve en contact avec le chlore gazeux, et produit un abondant dépôt de charbon.

La potasse en dissolution alcoolique lui enlève son chlore, et le transforme en un liquide éthéré, ayant une odeur désagréable. Ce liquide est miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool.

La baryte et la chaux n'agissent pas à froid sur le chlorure de cacodyle.

Le fer, le zinc et l'étain le transforment en cacodyle, et passent eux-mêmes à l'état de chlorures métalliques.

Les dissolutions d'argent s'emparent de la totalité du chlore qu'il renferme, et mettent le cacodyle en liberté.

Le chlorure de cacodyle se combine avec les chlorures métalliques pour former des chlorures doubles.

Chlorure de cuivre et de cacodyle. $C^4H^6AsCl,CuCl$. — Ce sel présente l'aspect d'une poudre blanche, au moment de sa formation, mais il se colore en vert dès qu'il est en contact avec l'air, et donne naissance à des composés arsenicaux très fétides.

La chaleur le décompose en chlorure de cuivre et en chlorure de cacodyle.

On le prépare en mélangeant une dissolution de chlorure de cacodyle avec une dissolution chlorhydrique de protochlorure de cuivre.

Chloromercurate de cacodyle. $C^4H^6AsO,(HgCl)^2$. — Le chloromercurate de cacodyle est solide. Il cristallise en houppes soyeuses ou en petites tables rhomboïdales.

Il n'a aucune odeur; cependant la moindre parcelle de ce corps qui pénètre dans les voies respiratoires cause une sensation désagréable.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa saveur est nauséabonde et il est vénéneux.

Il se décompose par l'action de la chaleur, sans laisser de résidu.

Lorsqu'on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, on obtient du chlorure, du bromure, ou de l'iodure de mercure, et une petite quantité de chlorure, de bromure ou d'iodure de cacodyle.

Quand on le distille avec de l'acide phosphoreux, celui-ci se transforme en acide phosphorique, et il se produit du chlorure de cacodyle et du protochlorure de mercure. Si l'acide phosphoreux est en excès, la réduction du mercure devient complète.

L'étain, le mercure, et, en général, tous les corps qui peuvent réduire le chlorure de mercure, opèrent aussi la réduction du chloromercurate de cacodyle.

Les oxydes métalliques facilement réductibles cèdent au contraire leur oxygène au chloromercurate de cacodyle, qui se transforme en acide chlorhydrique et en acide cacodylique.

On obtient le chloromercurate de cacodyle en versant une dissolution de bichlorure de mercure dans une dissolution alcoolique de liqueur de Cadet.

Il se précipite aussitôt; on l'exprime dans du papier; puis, pour le séparer du protochlorure de mercure qu'il pourrait contenir, on le fait redissoudre dans l'eau bouillante et cristalliser.

Chloroplatinate de cacodyle. — Ce sel est de couleur brune.

Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il subit une modification curieuse: la liqueur prend une teinte jaune, et laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'un corps nouveau, qui a été nommé *chlorure de cacoplatyle* $C^4H^5PtAsCl,2HO$. C'est un chlorure de cacodyle dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1 équivalent de métal.

On prépare le chloroplatinate de cacodyle en versant du chlorure de cacodyle dans une dissolution de bichlorure de platine.

Chlorure de cacoplatyle. $C^4H^5PtAsCl,2HO$. — Ce sel forme des aiguilles inodores, d'une saveur nauséabonde, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool. L'ammoniaque le dissout en toutes proportions. Lorsqu'on évapore cette dissolution, elle laisse déposer des cristaux peu nets, qui ne sont plus solubles dans l'alcool.

Le chlorure de cacoplatyle cristallisé supporte une température de 164° sans se décomposer; il perd seulement 4 pour 100 d'eau de cristallisation, qu'il reprend quand on le fait bouillir avec de l'eau.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de cacoplatyle à une température supé-

rieure à 164°, il devient brun, puis il brûle d'une manière continue en répandant des vapeurs arsenicales. Il laisse comme résidu de cette combustion de l'arséniure de platine.

L'acide chlorhydrique n'agit pas sur le chlorure de cacoplatyle.

L'acide sulfurique le colore en jaune.

L'iodure et le bromure de potassium donnent, lorsqu'on les verse dans la dissolution du chlorure de cacoplatyle, des précipités jaunes d'*iodure* ou de *bromure de cacoplatyle*.

Enfin, l'azotate d'argent précipite le chlore du chlorure de cacoplatyle, sans détruire la neutralité de la liqueur.

Bromure de cacoplatyle. $C^4H^5PtAsBr,2HO$. — Le bromure de cacoplatyle forme des aiguilles jaunes, inodores, d'une saveur arsenicale très désagréable, rougissant légèrement le tournesol.

On le prépare en versant du bromure de potassium dans une dissolution chaude de chlorure de cacoplatyle. Les aiguilles de bromure de cacoplatyle se déposent pendant le refroidissement de la liqueur.

Iodure de cacoplatyle. $C^4H^5PtAsI,2HO$. — Ce sel forme des paillettes jaunes qui ressemblent beaucoup aux paillettes d'iodure de plomb.

Elles sont fusibles à 260° environ, forment un liquide qui noircit si l'on élève davantage la température, et finit par brûler en répandant des vapeurs épaisses, qui ont l'odeur de cacodyle, et en laissant un résidu d'arséniure de platine.

On obtient l'iodure de cacoplatyle en mélangeant des dissolutions étendues et bouillantes d'iodure de potassium et de chlorure de cacoplatyle.

Sulfate de cacoplatyle. $C^4H^5PtAsO,SO^3,2HO$. — Le sulfate de cacoplatyle se dépose de sa dissolution, sous la forme de petits grains blancs, cristallins, inodores, d'une saveur amère et astringente. Il ne s'altère pas au contact de l'air, et peut supporter une température de 160°, sans éprouver la moindre altération.

On le prépare en précipitant par le sulfate d'argent une dissolution bouillante de chlorure de cacoplatyle.

Sous-chlorure de cacodyle. — Il existe un sous-chlorure de cacodyle qui ressemble beaucoup au chlorure.

Ce corps est liquide; son odeur est très nauséabonde; il bout à 109°. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 5,46.

On le prépare en distillant la liqueur de Cadet avec de l'acide chlorhydrique dilué. Le produit de cette distillation est ensuite rectifié à l'abri du contact de l'air, sur un mélange de craie et d'eau, puis redistillé dans une atmosphère d'acide carbonique.

Bromure de cacodyle. — Le bromure de cacodyle ressemble beaucoup au chlorure. C'est un liquide jaune, qui ne fume pas à l'air.

Le bromure de cacodyle se décompose quand on le chauffe à 200° ou

300° dans une cloche courbe placée sur le mercure. Le cacodyle est mis en liberté et le brôme s'unit au mercure.

Enfin, lorsqu'on le chauffe en présence de l'eau, il donne naissance à un liquide jaune et fumant qu'on considère comme un *sous-bromure de cacodyle*. On prépare le bromure de cacodyle en distillant du chloromercurate de cacodyle avec de l'acide bromhydrique en dissolution concentrée.

Il existe un *bromomercurate de cacodyle;* on l'obtient sous la forme d'un précipité cristallin.

Iodure de cacodyle. C^4H^6AsI. — L'iodure de cacodyle est un liquide sirupeux, de couleur jaune, dont l'odeur est forte et repoussante.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il ne répand aucune vapeur et se transforme en acide cacodylique qui cristallise.

Il supporte une température de — 10° sans se solidifier.

Son point d'ébullition est de beaucoup supérieur à 100°; cependant il distille à cette température lorsqu'il est en présence de la vapeur d'eau.

Quand on le chauffe au contact de l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme brillante, en répandant des vapeurs d'iode.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les acides sulfurique et azotique le décomposent et mettent l'iode en liberté.

On le prépare en distillant la liqueur de Cadet avec de l'acide iodhydrique en dissolution concentrée. Le produit de cette distillation est un liquide huileux, jaune, qui ne tarde pas à laisser déposer des tables rhomboïdales de sous-iodure de cacodyle. On rend cette précipitation complète en plaçant le produit dans un mélange réfrigérant, puis on décante la partie liquide qui constitue l'iodure de cacodyle.

L'iodure de cacodyle n'est pas encore parfaitement pur. Pour le purifier, on le distille en présence de l'acide iodhydrique; on laisse pendant un certain temps le produit de cette distillation en contact avec du chlorure de calcium dans des tubes remplis d'acide carbonique, et scellés à la lampe; puis on le soumet à une dernière distillation en présence du même gaz, et l'on a soin d'arrêter l'opération quand les deux tiers du liquide ont passé dans le récipient.

Sous-iodure de cacodyle. — Le sous-iodure de cacodyle cristallise en tables rhomboïdales de couleur jaune. Ce sel répand à l'air des vapeurs blanches; il est fusible au-dessous de 100°, et distille sans altération.

On le produit en faisant agir l'oxyde de cacodyle sur l'iodure neutre.

Fluorure de cacodyle. — Le fluorure de cacodyle est un liquide incolore, dont l'odeur est nauséabonde. Il attaque le verre.

On le prépare en distillant du chloromercurate de cacodyle avec de l'acide fluorhydrique.

Cyanure de cacodyle. C^4H^6As,C^2Az. — Le cyanure de cacodyle est solide. Il cristallise en prismes obliques, tronqués sur les arêtes aiguës, et terminés par des sommets dièdres.

Ces cristaux fondent à 33° environ, et forment un liquide éthéré, incolore, réfractant fortement la lumière, et qui se solidifie dès que la température s'abaisse.

Ce liquide bout à 140°; la densité de sa vapeur est exprimée par le nombre 4,63. Il est peu soluble dans l'eau. L'éther et l'alcool le dissolvent beaucoup mieux.

Le cyanure de cacodyle est très vénéneux. Il suffit de quelques centigrammes de ce corps, réduits en vapeur dans une pièce, pour déterminer des engourdissements aux extrémités, des bourdonnements dans les oreilles, et quelquefois même des syncopes.

Les acides minéraux concentrés décomposent le cyanure de cacodyle, et éliminent l'acide cyanhydrique.

Les alcalis faibles ne lui font subir aucune modification.

Le cyanure de cacodyle produit dans les sels d'argent un précipité de cyanure d'argent.

Il réduit l'azotate de protoxyde de mercure, et transforme le bichlorure de mercure en chloromercurate de cacodyle.

On le prépare en distillant l'oxyde de cacodyle avec l'acide cyanhydrique, ou mieux encore en distillant la liqueur de Cadet en présence du cyanure de mercure.

Le mercure est réduit à l'état métallique, et le cyanure de cacodyle vient se rendre sous une couche d'eau, qu'on a eu soin de placer dans le récipient. Il cristallise presque aussitôt. On décante le liquide, et l'on exprime les cristaux dans du papier joseph.

Sulfure de cacodyle. C^4H^6AsS. — Le sulfure de cacodyle est un liquide incolore, transparent, dont l'odeur est très désagréable. Lorsqu'on l'expose à l'air, il s'empare promptement d'une certaine quantité d'oxygène, et se transforme en un mélange de bioxyde et de bisulfure de cacodyle :

$$2(C^4H^6AsS) + O^2 = C^4H^6AsO^2 + C^4H^6As,S^2.$$

Il ne se solidifie pas à — 40°; son point d'ébullition est supérieur à 100°. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 7,72.

Il est presque insoluble dans l'eau, et se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Il est décomposé par l'acide chlorhydrique, qui le transforme en chlorure de cacodyle. L'acide acétique ne le décompose pas.

Lorsqu'on le chauffe, soit à l'état sec, soit en dissolution alcoolique, avec du soufre, on obtient du bisulfure de cacodyle.

Quand on mélange une dissolution alcoolique de sulfure de cacodyle avec une dissolution alcoolique d'azotate de cuivre, il se dépose bientôt

des cristaux octaédriques dont l'éclat est comparable à celui du diamant, et qui sont inaltérables à l'air. C'est un sulfure double de cacodyle et de cuivre qui a pour formule

$$C^4H^6AsS,CuS.$$

On prépare le sulfure de cacodyle par deux procédés :

Le premier consiste à précipiter par le sulfure de baryum le produit liquide brut, que l'on obtient dans la distillation d'un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux (liqueur de Cadet).

On obtient le sulfure de cacodyle, par le second, en distillant un mélange de sulfure de baryum et de chlorure de cacodyle. Le produit de cette distillation est ensuite rectifié sur du carbonate de plomb, puis sur du chlorure de calcium.

On doit, dans ces opérations, éviter autant que possible le contact de l'air.

Bisulfure de cacodyle. $C^4H^6AsS^2$. — Le bisulfure de cacodyle est solide à la température ordinaire. Il fond à 50°, et se décompose à une température plus élevée, en abandonnant du sulfure de cacodyle. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et assez soluble dans l'alcool.

L'eau le précipite de sa dissolution alcoolique sous la forme de gouttelettes huileuses. On peut refroidir ces gouttelettes à 20° sans les solidifier ; mais si, lorsqu'on est arrivé à cette température, on leur imprime le moindre mouvement, elles cristallisent aussitôt.

Le bisulfure de cacodyle brûle à l'air avec une flamme bleuâtre, en produisant de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et des vapeurs d'acide arsénieux.

L'acide chlorhydrique le dissout sans l'altérer. L'acide sulfurique le dissout aussi, mais il le décompose en partie. L'acide azotique transforme le bisulfure de cacodyle en acide cacodylique ; une partie du soufre est mise en liberté, et l'autre partie passe à l'état d'acide sulfurique.

L'acide plombique s'empare du soufre que contient le bisulfure de cacodyle, pour former du sulfure de plomb, et transforme en cacodylate de plomb le cacodyle qui résulte de la décomposition.

Le mercure enlève une partie du soufre au bisulfure de cacodyle, et le convertit en protosulfure.

On obtient le bisulfure de cacodyle, en traitant le cacodyle ou le sulfure de cacodyle par le soufre.

On le prépare aussi, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'acide cacodylique.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide cacodylique est très vive ; aussi doit-on refroidir le vase dans lequel on opère. La liqueur laisse bientôt déposer du bisulfure de cacodyle souillé de soufre.

Pour débarrasser le bisulfure de cacodyle de cet excès de soufre, on le dissout dans l'alcool bouillant; on filtre; puis on laisse refroidir la liqueur. Le bisulfure de cacodyle cristallise pendant le refroidissement.

Lorsque ce refroidissement s'est effectué lentement, le bisulfure de cacodyle se présente sous la forme de petites tables rhomboïdales. Mais, quand la transition de température s'est opérée d'une manière brusque, il se dépose en petits prismes doux et gras au toucher, inaltérables à l'air, et qui répandent une odeur pénétrante d'asa fœtida.

Acide sulfocacodylique. $C^4H^6AsS^3,HS$. — L'acide sulfocacodylique n'a pas encore été isolé; mais on obtient des sulfocacodylates, soit en précipitant des sels métalliques par du bisulfure de cacodyle, soit en traitant certains cacodylates par l'hydrogène sulfuré.

Sulfocacodylate de plomb. $C^4H^6AsS^3,PbS$. — Ce sel forme des paillettes brillantes, inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

On le prépare en précipitant une dissolution alcoolique d'acétate de plomb par du bisulfure de cacodyle.

Sulfocacodylate de bismuth. $3(C^4H^6AsS^3),Bi^2S^3$. — Ce sel cristallise sous la forme de paillettes dorées. Il est inodore, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient en précipitant une dissolution alcoolique acide d'azotate de bismuth, par une dissolution alcoolique de bisulfure de cacodyle.

Sulfocacodylate d'antimoine. $3(C^4H^6AsS^3),Sb^2O^3$. — Ce sel cristallise en aiguilles d'un jaune clair.

On le prépare en précipitant une dissolution alcoolique acide de chlorure d'antimoine par une dissolution alcoolique de bisulfure de cacodyle.

Sulfocacodylate de cuivre. $CuS,C^4H^6AsS^3$. — Ce sel constitue une poudre jaune insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ainsi que dans les acides. La potasse le décompose, l'acide sulfhydrique est sans action sur lui.

On l'obtient en versant une solution alcoolique de bisulfure de cacodyle dans une solution alcoolique d'azotate de cuivre.

Sulfocacodylate d'or. $C^4H^6AsS^3,Au^2S$. — Le sulfocacodylate d'or est jaune, pulvérulent, décomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique. La potasse l'attaque fortement.

On le prépare en faisant bouillir pendant quelque temps un mélange de dissolutions alcooliques de chlorure d'or et d'acide cacodylique.

Séléniure de cacodyle. — Le séléniure de cacodyle est liquide, incolore, transparent; son odeur est fétide.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il produit un précipité noir dans les sels d'argent.

Lorsqu'on le verse dans une dissolution de bichlorure de mercure, il forme également un précipité noir.

Ce précipité se convertit en chloromercurate de cacodyle, sous l'influence d'un excès de bichlorure de mercure.

On l'obtient en distillant à plusieurs reprises un mélange de chlorure de cacodyle et de séléniure de sodium.

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE CACODYLE AVEC LES OXACIDES.

Azotate de cacodyle. — Ce sel se forme quand on fait dissoudre, à froid, la liqueur de Cadet dans l'acide azotique.

Lorsqu'on mélange des dissolutions d'azotate d'argent et d'azotate de cacodyle, il se produit un précipité blanc qui a pour formule

$$3(C^4H^6AsO),AgO,AzO^5.$$

Au premier abord, ce précipité paraît amorphe; mais, quand on l'examine à la loupe, on reconnaît qu'il est composé d'une multitude de petits octaèdres réguliers offrant les faces du cube et du dodécaèdre rhomboïdal.

Ces cristaux ont un éclat adamantin. Ils supportent une température de 90° sans se décomposer; mais ils font explosion à 100°, et laissent dégager des produits inflammables, dont l'odeur est fétide. L'action de l'air, de la lumière et des matières organiques fait prendre à la longue une teinte brune à ces cristaux.

Sulfate de cacodyle. — Ce sel se dépose de sa dissolution sous la forme de cristaux aciculaires, groupés autour d'un même centre. Ces cristaux ont une odeur désagréable. Ils rougissent le tournesol.

On obtient le sulfate de cacodyle en faisant dissoudre l'oxyde de cacodyle dans l'acide sulfurique bouillant. Le sel se dépose pendant le refroidissement.

Phosphate de cacodyle. — Le phosphate de cacodyle est un liquide visqueux, dont l'odeur est nauséabonde. Ils rougissent le tournesol.

La chaleur le décompose en eau, en oxyde de cacodyle, et en acide phosphorique.

ACIDE FORMIQUE. C^2HO^3,HO.

C^2.....	150,00	.....	26,08
H.....	12,50	.....	2,17
O^3.....	300,00	.....	52,17
HO.....	112,50	.....	19,58
	575,00		100,00

PROPRIÉTÉS.

L'acide formique est un produit de l'organisation animale; on peut l'obtenir artificiellement dans un grand nombre de circonstances.

Cet acide est très oxygéné et présente une grande stabilité; aussi est-il le résultat de l'action de presque tous les corps oxygénants sur les matières organiques.

L'acide formique a été découvert par Gehlen dans les fourmis rouges. On reconnaît que l'acide formique est sécrété par ces insectes en les faisant marcher sur du papier de tournesol humide; leurs pattes y laissent des traces rouges qui sont produites en partie par l'acide formique.

Il semble résulter d'observations diverses que l'acide formique sécrété par les fourmis rouges n'est pas un produit de leur organisation. En effet, la réaction acide que l'on remarque souvent dans l'essence de térébenthine est due à la production d'une petite quantité d'acide formique résultant de l'oxydation lente de l'essence au contact de l'air.

(MM. Laurent et Weppen.)

On a constaté aussi la présence d'une grande quantité d'acide formique dans des branches de pinastres qui s'étaient pourries au contact de l'air.

(M. Redtenbacher.)

Comme les fourmis qui construisent leurs demeures dans le bois s'établissent de préférence dans les vieux pins ou sapins pourris, il est possible que l'acide formique sécrété par ces insectes provienne de l'essence de térébenthine.

On extrait l'acide formique des fourmis par le procédé suivant :

On broie les fourmis rouges, on les mêle avec 2 ou 3 parties d'eau, et l'on distille le mélange avec précaution. La liqueur distillée est saturée par de l'oxyde de plomb ou traitée par de l'acétate de plomb tribasique. Il se produit du formiate de plomb très peu soluble qui se précipite. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide formique.

Ce mode de préparation de l'acide formique a été abandonné depuis la découverte de l'acide formique artificiel, faite en 1821 par M. Dœbereiner. Ce chimiste a fait l'observation curieuse que l'acide tartrique ou le sucre, soumis à l'action oxydante d'un mélange de bi-oxyde de manganèse, d'acide sulfurique et d'eau, produisent un acide identique avec celui des fourmis.

L'amidon, la matière ligneuse, les gommes, l'alcool, la plupart des

acides organiques, la salicine, etc., etc., donnent également de l'acide formique quand on les soumet à l'action oxydante des acides chromique, chlorique, azotique, du permanganate de potasse, et surtout à celle d'un mélange d'acide sulfurique étendu d'eau et de bi-oxyde de manganèse.

(MM. Dœbereiner, Liebig.)

On a obtenu aussi l'acide formique par l'oxydation de la caséine, de l'albumine et de la fibrine (M. Guckelberger), par l'oxydation de la gélatine (M. Schlieper), par l'action de la potasse sur le chloroforme, le bromoforme, l'iodoforme, le chloral, le bromal, l'acide trichloracétique, et par la distillation ménagée de l'acide oxalique.

L'oxyde de carbone se transforme en acide formique quand on le met en contact avec la potasse hydratée :

$$2CO + KO,HO = KO,C^2HO^3.$$

Pour faire l'expérience, on introduit 10 grammes de potasse humectée dans un ballon d'un demi-litre, on le remplit d'oxyde de carbone, on le ferme à la lampe, puis on le chauffe pendant trois jours au bain-marie, à 100°. Tout l'oxyde de carbone est alors transformé en formiate de potasse; on ouvre le ballon sur la cuve à mercure, on dissout le contenu dans l'eau, on sursature par l'acide sulfurique, puis on distille afin d'obtenir l'acide formique.

Réciproquement, l'acide formique, chauffé dans un tube scellé, se dédouble en oxyde de carbone et en eau : (M. Berthelot.)

$$C^2H^2O^4 = 2CO + 2HO.$$

L'acide formique monohydraté est liquide à la température ordinaire; il fume à l'air, cristallise au-dessous de zéro en belles lames micacées, et entre en ébullition à 100°. Sa densité est représentée par le nombre 1,235. Sa vapeur est inflammable : elle brûle avec une flamme bleue. Le poids spécifique de cette vapeur est représenté par le nombre 2,125. Cet acide forme, en se combinant avec l'eau, deux hydrates définis. On ne le connaît pas à l'état anhydre. Les bases seules peuvent lui enlever l'équivalent d'eau qu'il retient lorsqu'il est isolé.

L'acide formique monohydraté est un des acides les plus corrosifs que l'on connaisse. Son action sur l'économie animale peut être comparée à celle de l'acide azotique : lorsqu'on en met une goutte sur la peau, elle y produit une véritable brûlure. L'acide formique est décomposé par l'acide sulfurique en eau et en oxyde de carbone :

$$C^2HO^3,HO + SO^3 = 2CO + SO^3,2HO.$$

Les corps oxygénants transforment l'acide formique en acide carbonique : 2 équivalents d'oxygène suffisent, en effet, pour le changer en 2 équivalents d'acide carbonique et 2 équivalents d'eau :

$$C^2HO^3,HO + O^2 = 2CO^2 + 2HO.$$

Cette réaction sert à caractériser l'acide formique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde de mercure ou de l'oxyde d'argent, on voit se dégager immédiatement de l'acide carbonique :

$$C^2H^2O^4 + 2HgO = 2CO^2 + 2HO + 2Hg.$$

Le métal réduit se précipite sous la forme d'une poussière noire ou grise. Certains sels peuvent être décomposés par l'acide formique : ainsi le bichlorure de mercure est ramené, sous l'influence de cet acide, à l'état de protochlorure :

$$C^2H^2O^4 + 4HgCl = 2CO^2 + 2HCl + 2Hg^2Cl.$$

Le chlore transforme l'acide formique en un mélange d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique. (M. Cloez.)

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique sur du formiate de plomb, à une température de 200° à 300°, on obtient de l'acide formique doué d'une odeur alliacée et tenant en dissolution une petite quantité d'un produit sulfuré cristallisable, représentant de l'acide formique dont 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre : $C^2H^2O^2S^2$. Ce corps a été nommé *sulfure de formyle* ou *acide thioformique*. (M. Wœhler, M. Limpricht.)

Préparation. — On prépare ordinairement l'acide formique en chauffant un mélange de 10 parties d'amidon, 37 parties de peroxyde de manganèse, 30 parties d'acide sulfurique et 30 parties d'eau. On introduit ces différents corps dans une grande cornue de verre (*fig.* 57) à laquelle on adapte un réfrigérant. On chauffe d'abord avec précaution : de l'acide

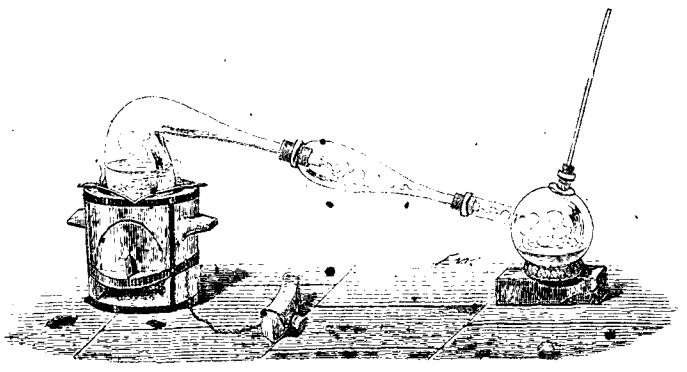


Fig. 57.

carbonique se dégage; la masse se boursoufle et passe quelquefois dans le récipient. Quand cette première réaction s'est produite, on doit remettre dans la cornue le liquide qui a été entraîné par le dégagement d'acide carbonique. La distillation peut alors être poussée avec rapidité.

Les proportions que nous avons indiquées donnent environ 3,35 parties d'acide formique aqueux.

Cet acide est saturé par du carbonate de plomb. Le formiate de plomb est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout au contraire dans l'eau bouillante, et se dépose en longues aiguilles prismatiques par le refroidissement de la liqueur. On peut aussi obtenir le formiate de plomb en soumettant à l'ébullition un mélange d'oxyde puce de plomb, d'acide tartrique et d'eau ; ce sel se dépose par le refroidissement des liqueurs filtrées. C'est avec le formiate de plomb qu'on prépare l'acide formique concentré. On dessèche ce sel à 120° ; on l'introduit dans un tube de verre dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec ; il se produit ainsi du sulfure de plomb, qui reste dans la cornue, et de l'acide formique monohydraté, qui se dégage :

$$PbO,C^2HO^3 + HS = PbS + C^2HO^3,HO.$$

L'expérience doit être disposée de la manière suivante. On place le tube de verre DE (*fig.* 58) rempli de formiate de plomb sur un fourneau, et on le fait communiquer avec un appareil ABC, destiné à produire

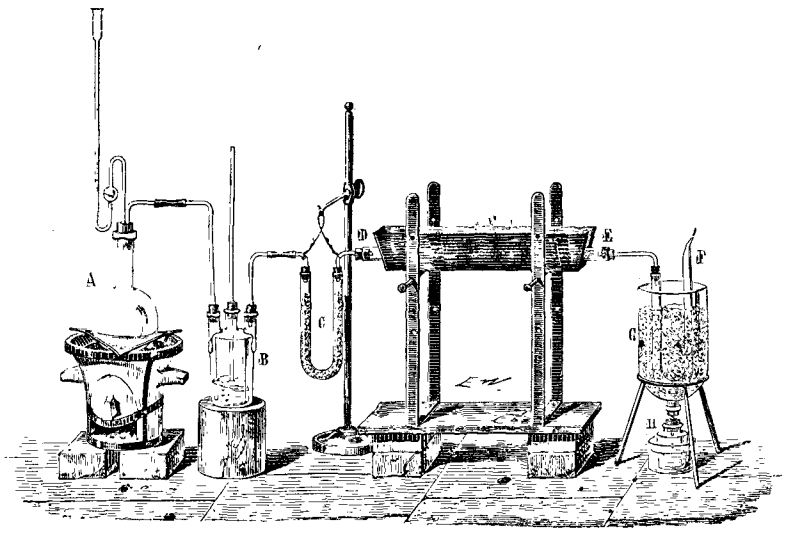


Fig. 58.

un courant continu d'hydrogène sulfuré sec. Le ballon A contient de l'acide chlorhydrique et du sulfure d'antimoine ; le gaz dégagé passe dans le flacon laveur B, puis dans le tube C rempli de chlorure de calcium fondu. Le gaz arrive ainsi desséché sur le formiate de plomb : l'acide formique se dégage et vient se condenser dans le tube F entouré de la glace que contient le vase G ; l'acide liquéfié s'écoule dans le flacon H.

Ainsi que nous l'avons vu en traitant de l'acide oxalique, cet acide,

chauffé à 100° avec de la glycérine, se dédouble en acide carbonique et en acide formique.

Pour préparer l'acide formique par ce procédé, on introduit dans une cornue 10 parties d'acide oxalique, 10 parties de glycérine sirupeuse et 1 ou 2 parties d'eau ; on adapte un récipient, et l'on porte à 100° : bientôt une vive effervescence se déclare, et il se dégage de l'acide carbonique. Au bout de quinze heures environ, la réaction est terminée, une petite quantité d'eau chargée d'acide formique a distillé, et il reste dans la cornue la glycérine chargée de presque tout l'acide formique qui s'est formé ; pour l'en extraire, on ajoute 5 parties d'eau au liquide de la cornue, et l'on distille, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle se vaporise. On continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait recueilli 60 à 70 parties de liquide distillé : à ce moment, presque tout l'acide formique s'est volatilisé avec l'eau, la glycérine reste seule dans la cornue et peut servir à une nouvelle opération; 300 parties d'acide oxalique donnent ainsi 105 parties d'acide formique, quantité presque égale à celle que la théorie indique. (M. BERTHELOT.)

On retire encore l'acide formique concentré du formiate de soude en distillant ce sel avec de l'acide sulfurique. On emploie à cet effet 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'eau.

FORMIATES.

Les bases, en réagissant sur l'acide formique, ne déplacent qu'un seul équivalent d'eau. Les formiates neutres sont représentés par la formule

$$MO,C^2HO^3.$$

L'acide formique est donc un acide monobasique.

Tous les formiates sont solubles dans l'eau.

Les formiates alcalins sont employés dans l'analyse minérale; ils réduisent les sels d'argent, de mercure, de platine et de palladium, et n'exercent aucune action sur les sels de fer et de manganèse.

Quand on chauffe les formiates avec un excès d'acide sulfurique concentré, l'acide formique se décompose en oxyde de carbone pur, qui se dégage, et en eau, qui s'unit à l'acide sulfurique. Cette propriété est l'une des plus caractéristiques de l'acide formique et des formiates.

Chauffés avec de la potasse ou de la soude caustique, les formiates sont décomposés, un peu avant le rouge sombre, en hydrogène libre et en carbonates :

$$2KO + HO + KO,C^2HO^3 = 2(KO,CO^2) + 2H.$$

Avant d'éprouver cette décomposition finale, les formiates sont changés d'abord en oxalates. (M. PÉLIGOT.)

Les cyanures alcalins se transforment en formiates alcalins et en ammoniaque par une ébullition prolongée avec l'eau :

$$KC^2Az + 4HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3.$$

L'acide formique donne des sels acides avec la potasse et la soude. (M. Bineau.)

Formiate neutre de potasse. KO,C^2HO^3. — Le formiate de potasse cristallise en prismes quadrilatères.

Biformiate de potasse. $KO,(C^2HO^3)^2,HO$. — Le biformiate de potasse est un sel cristallin, inodore, d'une saveur fortement acide, très déliquescent, soluble dans l'alcool, dans l'eau et dans l'acide formique.

On le prépare en faisant dissoudre, à chaud, le formiate neutre de potasse dans l'acide formique concentré.

Formiate neutre de soude. $NaO,C^2HO^3,2HO$. — Ce sel cristallise en prismes à base rhomboïdale ; il est très soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. On l'emploie dans l'analyse pour réduire les sels métalliques.

Biformiate de soude. $NaO,(C^2HO^3)^2,HO$. — Ce sel possède une saveur fortement acide ; il est déliquescent et très soluble dans l'eau. Le biformiate de soude est très peu stable ; il suffit d'étendre d'eau la dissolution de ce sel, ou de comprimer ses cristaux, pour régénérer l'acide formique et le formiate neutre de soude.

On prépare le biformiate en faisant dissoudre du formiate neutre de soude dans de l'acide formique concentré.

Formiate d'ammoniaque. AzH^3,HO,C^2HO^3. — Le formiate d'ammoniaque cristallise en prismes quadrangulaires droits terminés par quatre faces. Ce sel, chauffé à 200°, se dédouble en eau et en acide cyanhydrique :

$$AzH^3,HO,C^2HO^3 = 4HO + C^2AzH.$$

(MM. Doebereiner, Pelouze.)

Il est très soluble dans l'eau et déliquescent.

Formiate de baryte. BaO,C^2HO^3. — Ce sel est anhydre ; il se présente sous la forme de cristaux prismatiques, qui sont transparents, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. (Bernhardi.)

Formiate de strontiane. $StO,C^2HO^3,2HO$. — Le formiate de strontiane forme des cristaux qui perdent leur eau de cristallisation à 100°. Ils sont solubles dans l'eau.

La dissolution du formiate de strontiane n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. (M. Pasteur.)

Formiate de chaux. CaO,C^2HO^3. — Ce sel cristallise en prismes ou en octaèdres. Il est efflorescent, soluble dans 8 parties d'eau, et insoluble dans l'alcool. (HEUSSER.)

Formiate de magnésie. MgO,C^2HO^3. — Le formiate de magnésie cristallise en aiguilles fines, transparentes, inaltérables à l'air. Il n'éprouve aucune diminution de poids, quand on le dessèche à 100°. Il est soluble dans 13 parties d'eau froide, et insoluble dans l'alcool.

Formiate d'alumine. — Ce sel est gommeux et déliquescent. On le prépare en faisant agir du sulfate d'alumine sur du formiate de baryte.

Formiate de manganèse. $MnO,C^2HO^3,2HO$. — Ce sel est rouge ; il cristallise en tables isomorphes avec les cristaux des formiates de zinc et de cadmium.

Le formiate de manganèse est soluble dans 13 parties d'eau froide, et insoluble dans l'alcool.

Formiates de fer. — Il existe plusieurs combinaisons des oxydes de fer avec l'acide formique.

Formiate basique de protoxyde de fer. — Ce sel est jaune. On l'obtient en versant du formiate de baryte dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Formiate basique de peroxyde de fer. — Ce sous-sel se produit quand on fait bouillir une liqueur qui tient en dissolution du formiate de soude et du sulfate de peroxyde de fer.

Formiate de peroxyde de fer. — Ce sel est cristallin, d'un jaune plus foncé que celui des sous-sels précédents ; il est déliquescent.

On le prépare en faisant dissoudre dans de l'acide formique du peroxyde de fer récemment précipité.

Formiate de chrôme. — Le formiate de chrôme est un sel vert, déliquescent.

On le prépare en faisant dissoudre dans de l'acide formique de l'oxyde de chrôme hydraté.

Formiate de zinc. $ZnO,C^2HO^3,2HO$. — Les cristaux de ce sel sont inaltérables à l'air, solubles dans 24 parties d'eau à 19°, et insolubles dans l'alcool.

On prépare le formiate de zinc en faisant dissoudre du zinc ou de l'oxyde de zinc dans de l'acide formique.

Formiate de cadmium. $CdO,C^2HO^3,2HO$. — Le formiate de cadmium est isomorphe avec le formiate de zinc. Ce sel est très soluble dans l'eau (M. H. KOPP.)

Formiate de nickel. — Le formiate de nickel se présente sous l'aspect d'aiguilles vertes groupées en aigrettes.

Formiate de cobalt. — Le formiate de cobalt forme des cristaux roses peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool.

Formiate de plomb. PbO,C^2HO^3. — Ce sel cristallise en aiguilles brillantes, isomorphes avec les cristaux de formiate de baryte; elles ne possèdent pas de clivage. Leur saveur est douce et astringente; elles sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Chauffé à 190°, en vase clos, il se décompose complétement; il dégage de l'acide carbonique et de l'hydrogène, et il reste un résidu de plomb métallique :

$$PbO,C^2HO^3 = 2CO^2 + H + Pb.$$

(M. Heintz.)

Il dissout facilement l'oxyde de plomb et forme un sel basique doué de propriétés alcalines. (M. Berthelot.)

Le formiate de plomb se prépare par deux procédés différents.

Le premier consiste à verser de l'acide formique dans une dissolution saturée d'acétate de plomb.

Le second, à faire bouillir pendant un certain temps une dissolution de glucose, qui tient en suspension du peroxyde de plomb.

Le formiate de plomb sert à préparer l'acide formique concentré.

Formiate de cuivre basique. — Ce sel est vert; il est peu soluble dans l'eau.

Formiate neutre de cuivre. $CuO,C^2HO^3,4HO$. — Le formiate neutre de cuivre cristallise en gros prismes rhomboïdaux d'un bleu clair, solubles dans 8 parties d'eau froide et dans 400 parties d'alcool à 86 centièmes.

Le formiate de cuivre se combine avec la strontiane et la baryte, et forme des sels doubles de couleur bleue ou verte. Ces sels sont isomorphes avec le formiate de cuivre.

Formiate d'uranium. — Ce sel est vert, incristallisable et déliquescent.

On le prépare en précipitant du protochlorure d'uranium par du formiate de soude.

Formiate de protoxyde de mercure. — Ce sel cristallise en paillettes nacrées, grasses au toucher, qui noircissent par l'action de la lumière. Le formiate de protoxyde de mercure est très peu stable; il suffit d'un choc, ou d'une élévation de température de 100°, pour déterminer sa décomposition en mercure métallique, acide formique et acide carbonique :

$$2(Hg^2O,C^2HO^3) = 4Hg + C^2HO^3,HO + 2CO^2.$$

Formiate de peroxyde de mercure. — Le formiate de peroxyde de mercure est encore moins stable que le formiate de protoxyde.

Ce formiate se produit quand on fait dissoudre du peroxyde de mercure hydraté dans de l'acide formique ; mais à peine est-il formé, qu'il laisse dégager de l'acide carbonique, de l'acide formique, et se convertit en formiate de protoxyde de mercure :

$$\underbrace{4(HgO,C^2HO^3)}_{\text{Formiate de peroxyde de mercure.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{2(Hg^2O,C^2HO^3)}_{\text{Formiate de protoxyde de mercure.}}.$$

Formiate d'argent. AgO,C^2HO^3. — Le formiate d'argent est blanc ; il cristallise sous la forme de paillettes.

Ce sel est très peu stable ; lorsqu'on le chauffe avec un alcali, ou même avec de l'oxyde d'argent, il se décompose en argent métallique et en acide carbonique :

$$AgO,C^2HO^3 + AgO = 2CO^2 + HO + 2Ag.$$

On obtient la même décomposition en faisant bouillir une dissolution de formiate d'argent.

On produit le formiate d'argent en versant un formiate alcalin en dissolution dans une dissolution d'azotate d'argent.

FORMANILIDE. $C^{14}H^7AzO^2$.

La formanilide cristallise en prismes rectangulaires aplatis ; elle fond à 46°, et peut rester liquide lors même que la température s'abaisse, si elle est placée à l'abri des vibrations.

La formanilide est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ces dissolutions sont neutres aux papiers réactifs.

Les acides et les alcalis réagissent lentement, à froid, sur la formanilide.

On rend cette action plus rapide en chauffant le mélange.

Si l'on traite la formanilide par l'acide sulfurique étendu, on régénère de l'acide formique.

L'acide sulfurique concentré convertit la formanilide en acide *sulfanilique*.

La potasse en dissolution transforme la formanilide en *aniline*.

Pour préparer la formanilide, on soumet l'oxalate d'aniline à l'action de la chaleur. Ce sel se transforme en un mélange d'oxanilide et de formanilide. On épuise ce mélange par de l'alcool, et l'on évapore à sec la dissolution alcoolique. On reprend le résidu par l'eau, et l'on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce qu'une matière rouge, qui s'est formée par suite de l'altération du sel d'aniline, se soit précipitée.

Il ne reste plus alors en dissolution que la formanilide, qui cristallise lorsqu'on laisse évaporer librement la liqueur. (GERHARDT.)

ACIDE TARTRIQUE. $C^8H^4O^{10},2HO$.

C^8	600,00		32,00
H^4	50,00		2,67
O^{10}	1000,00		53,33
$(HO)^2$	225,00		12,00
	1875,00		100,00

On a pendant longtemps représenté l'acide tartrique par la formule

$$C^4H^2O^5,HO;$$

mais la facilité avec laquelle il forme des sels doubles et des sels acides l'a fait considérer plus tard comme un acide bibasique. Sa formule a été doublée, et est devenue

$$C^8H^4O^{10},2HO.$$

Les observations suivantes démontrent, en effet, que l'acide tartrique est véritablement bibasique.

Lorsqu'une base réagit sur cet acide, elle déplace d'abord 1 équivalent d'eau, et forme un sel que l'on peut considérer comme un sel acide, dans lequel l'équivalent d'acide tartrique est saturé à la fois par 1 équivalent d'eau et par 1 équivalent de base ; ce sel a pour formule

$$MO,HO,C^8H^4O^{10}.$$

Si la base qui réagit sur l'acide tartrique est en excès, elle chasse les 2 équivalents d'eau, et forme un sel neutre qui est représenté par

$$(MO)^2,C^8H^4O^{10}.$$

L'acide tartrique peut aussi être saturé par deux bases différentes, et former alors des sels doubles qui ont pour formule

$$MO,MO,C^8H^4O^{10}.$$

L'acide tartrique se présente sous deux modifications qui sont égale-

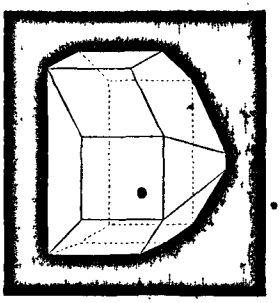


Fig. 59.

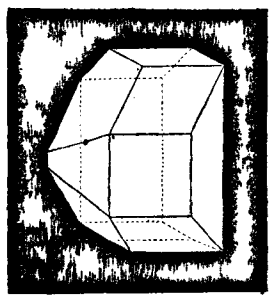


Fig. 60.

ment dissymétriques, et ont sur la lumière polarisée des actions égales et inverses. L'une de ces modifications est hémiédrique à droite (*fig.* 59),

et dévie vers la droite la lumière polarisée; l'autre est hémiédrique à gauche (*fig.* 60), et dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. (M. PASTEUR.)

On a désigné la première de ces modifications par le nom d'*acide tartrique droit;* l'autre par le nom d'*acide tartrique gauche.*

L'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche sont parfaitement identiques sous le rapport de la composition et des propriétés chimiques. Toutefois cette identité cesse complétement lorsque ces acides sont unis à des corps qui exercent une action sur la lumière polarisée.

Ainsi, l'acide tartrique droit forme avec l'asparagine un composé cristallin; l'acide tartrique gauche ne donne, avec ce corps, qu'un composé incristallisable.

Acide tartrique droit. — L'acide tartrique droit se rencontre en abondance dans un grand nombre de fruits, de feuilles ou de racines; il a été obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Scheele, en 1770.

Cet acide, qui est étudié ordinairement sous le nom d'*acide tartrique,* forme avec les bases tous les sels que nous examinerons plus loin avec détail.

On le prépare en décomposant, par le carbonate de chaux, la crème de tartre, qui a pour formule

$$KO,HO,C^8H^4O^{10}.$$

La craie ne précipite à l'état de tartrate de chaux que la moitié de l'acide tartrique contenu dans la crème de tartre; l'autre moitié reste dans la liqueur à l'état de tartrate neutre de potasse, qu'on précipite ensuite par du chlorure de calcium. Le tartrate de chaux, ainsi obtenu, est lavé et décomposé par de l'acide sulfurique étendu de six fois son poids d'eau. On fait bouillir pendant quelques minutes l'acide avec le sel de chaux, on filtre pour séparer le sulfate de chaux qui s'est précipité; la liqueur amenée à consistance sirupeuse abandonne bientôt des cristaux d'acide tartrique.

On peut également préparer l'acide tartrique en saturant d'abord à chaud l'excès d'acide de la crème de tartre par du carbonate de baryte naturel finement pulvérisé, et en décomposant ensuite le tartrate neutre au moyen du chlorure de baryum. L'ébullition d'une dissolution de bitartrate de potasse avec du carbonate de baryte naturel donne lieu à un liquide qui peut présenter une légère alcalinité, s'il y a un excès de carbonate. Le tartrate de baryte ainsi obtenu est lavé à l'eau froide, puis décomposé à chaud par de l'acide sulfurique dilué, et en proportion convenable pour déplacer la totalité de la baryte du tartrate. La dissolution qui en résulte donne de l'acide tartrique qui cristallise facilement, et un dépôt de sulfate de baryte très dense qui est lavé par décantation: on utilise les eaux de lavage pour affaiblir l'acide sulfurique destiné à

de nouvelles réactions. La substitution du carbonate de baryte et du chlorure de baryum à la craie et au chlorure de calcium assure à cette fabrication des avantages marqués. En effet, la base qui sert à transformer le tartrate de potasse en tartrate insoluble est utilisée pour la peinture à l'état de sulfate de baryte artificiel qui se sépare de l'acide tartrique isolé avec une rapidité plus grande que cela ne peut avoir lieu pour le sulfate de chaux, ce dernier sel étant très volumineux et sa solution dans les liquides acides étant considérable.

Au carbonate de baryte et au chlorure de baryum on pourrait substituer le sulfure de baryum ; mais le sulfate de baryte résultant de cette réaction a un aspect gélatineux et ne peut être lavé que difficilement, tandis que par l'emploi du carbonate de baryte et du chlorure, le tartrate est grenu et son lavage des plus faciles. Le seul avantage que présenterait ce procédé serait de donner comme produit de la réaction du sulfure de potassium, au lieu de chlorure, qui a une moindre valeur.

(M. KUHLMANN.)

L'acide tartrique cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, terminés par des sommets dièdres; ces cristaux sont inaltérables à l'air et deviennent fortement électriques par l'action de la chaleur.

On voit, d'après la figure 59, que le cristal est hémiédrique. Les facettes devraient, d'après la loi de symétrie, exister à gauche comme à droite sur les arêtes qui sont identiques. La figure indique une absence totale des facettes à gauche du cristal. Souvent, en effet, elles disparaissent complétement; mais, plus souvent encore, elles existent à gauche et à droite, seulement elles sont à gauche très peu développées. Il y a même quelques cas, très rares, où le cristal est parfaitement homoèdre en apparence, et où les facettes ont des dimensions égales à gauche et à droite. C'est un exemple de ce fait que la cause qui produit l'hémiédrie n'est pas toujours accusée à l'extérieur par une dissymétrie de la forme.

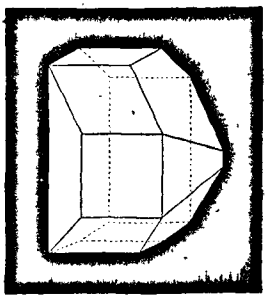


Fig. 59.

Le poids spécifique de l'acide tartrique droit est 1,750.

L'acide tartrique droit est fortement pyroélectrique. Les moyens les plus grossiers de constater la présence de telle ou telle électricité suffisent pour montrer que quand on chauffe ou qu'on refroidit l'acide tartrique droit, chaque cristal se charge des deux électricités. Si l'électroscope est très sensible, on peut reconnaître que la chaleur de la main accuse déjà les pôles. Par refroidissement, c'est le côté droit du cristal qui se charge d'électricité positive, et le côté gauche d'électricité négative. Par échauffement, c'est le contraire. (M. PASTEUR.)

L'acide tartrique possède une saveur acide et agréable; il se dissout

dans 1 partie et 1/2 d'eau froide et dans une proportion beaucoup moindre d'eau bouillante.

La dissolution chaude d'acide tartrique dévie vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux. Cette action s'affaiblit à mesure que la température s'abaisse.

L'acide tartrique est soluble dans l'alcool et dans l'esprit de bois; il peut produire avec ces deux liquides quelques réactions dignes d'intérêt.

L'acide tartrique se décompose vers 150°, sous l'influence d'un excès de potasse caustique, en acétate et en oxalate de potasse. Cet acide peut être représenté par 1 équivalent d'acide acétique et 2 équivalents d'acide oxalique :

$$C^8H^4O^{10},2HO = C^4H^3O^3,HO + 2(C^2O^3,HO).$$

(GAY-LUSSAC.)

Le chlore n'exerce qu'une action très faible sur l'acide tartrique en dissolution.

Lorsqu'on fait agir du brôme sur de l'acide tartrique neutralisé par la potasse, on obtient un mélange de bitartrate de potasse et de bromure de potassium. Cette réaction caractéristique permet de distinguer l'acide tartrique de l'acide citrique; car, sous l'influence du brôme, le citrate de potasse produit du bromoforme. (M. CAHOURS.)

Les corps oxydants décomposent facilement l'acide tartrique, et le transforment en acides carbonique et formique : c'est ainsi que le peroxyde de plomb (acide plombique) réagit même à froid sur une dissolution concentrée d'acide tartrique et la décompose.

L'acide azotique concentré convertit l'acide tartrique en *acide nitrotartrique*.

L'acide sulfurique attaque à chaud l'acide tartrique, et le transforme en un composé qui contient les éléments de l'acide sulfurique; cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone et d'acide sulfureux.

L'acide tartrique est employé dans l'analyse chimique pour précipiter la potasse et caractériser cette base, à cause du peu de solubilité du bitartrate de potasse; il forme des précipités dans les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, mais il ne précipite pas les chlorures de ces bases.

L'azotate d'argent, le chlorure d'or et le bichlorure de platine sont réduits à l'état métallique sous l'influence d'une dissolution bouillante d'acide tartrique.

L'acide tartrique est décomposé sous l'influence de la chaleur, et donne naissance à des corps pyrogénés qui seront examinés plus loin.

L'acide tartrique peut subir une fermentation qui a été nommée *fermentation tartrique*, et que nous étudierons avec les autres fermentations. Nous ferons seulement observer ici que l'examen optique de la

liqueur indique la transformation graduelle de l'acide tartrique en produits inactifs sur la lumière polarisée. (M. PASTEUR.)

L'acide tartrique sert comme mordant en teinture. On prépare avec l'acide tartrique des boissons rafraîchissantes.

Acide tartrique gauche. — L'acide tartrique gauche forme de beaux cristaux, qui ne diffèrent de ceux de l'acide tartrique droit que par l'orientation de leur hémiédrie, et leur action sur la lumière polarisée.

La forme de l'acide tartrique gauche est représentée par la figure 60, comparée à celle de l'acide tartrique droit; on voit que ces deux formes sont des polyèdres identiques dans toutes leurs parties respectives, mais non superposables. Ce que nous avons dit en décrivant la forme de l'acide tartrique droit peut se répéter ici : les facettes disparaissent quelquefois complétement à droite, comme l'indique la figure. Le plus souvent elles existent à droite et à gauche; mais, à part quelques cas très rares, elles sont toujours plus développées à gauche qu'à droite.

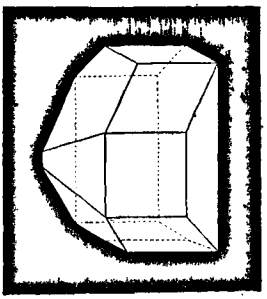


Fig. 60.

Le poids spécifique de l'acide tartrique gauche est 1,7496.

Il est aussi pyroélectrique que l'acide tartrique droit; seulement, lorsque le cristal se refroidit, c'est le côté gauche qui se charge d'électricité positive et le côté droit d'électricité négative.

Pour obtenir l'acide tartrique gauche, on neutralise par l'ammoniaque une dissolution de biparatartrate de soude. La liqueur, soumise à l'évaporation, laisse déposer simultanément des cristaux de tartrate droit et de tartrate gauche de soude et d'ammoniaque. On sépare ces deux sels en examinant le caractère hémiédrique de chaque cristal; puis on fait dissoudre dans de l'eau le sel qui est hémiédrique à gauche. La liqueur est précipitée par un sel de plomb, et le tartrate de plomb, ainsi produit, est décomposé par l'acide sulfurique.

En traitant de la même manière le tartrate droit de soude et d'ammoniaque, on obtient de l'acide tartrique droit.

Le paratartrate de cinchonicine se dédouble facilement en tartrate droit et en tartrate gauche de cinchonicine; cette propriété permet de l'employer dans la préparation de l'acide tartrique gauche.

Le paratartrate de quinicine subit une pareille décomposition.

Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche, la masse s'échauffe sensiblement et laisse déposer des cristaux d'acide paratartrique. (M. PASTEUR.)

L'acide tartrique, droit ou gauche, étant mis en solution dans l'eau, manifeste deux propriétés moléculaires, que l'on n'a jusqu'ici rencontrées dans aucun autre corps, en sorte qu'elles sont deux de ses caractères distinctifs.

La première consiste dans l'ordre et la grandeur relative des déviations qu'il imprime aux plans de polarisation des rayons lumineux de réfrangibilités diverses. Pour tous les autres corps connus, sans exception, ces grandeurs croissent continûment avec la réfrangibilité, et la loi de la dispersion est si approximativement pareille, qu'il faut employer des moyens d'appréciation très délicats pour y reconnaître des différences. C'est pourquoi, alors, la succession des images colorées qui se voient à travers le prisme analyseur est toujours à peu près semblable à celle que donne le quartz taillé perpendiculairement à l'axe, quelle que soit la substance active employée.

Avec l'acide tartrique, c'est tout autre chose. A quelque degré de dilution que l'on puisse l'observer, les plans de polarisation les plus déviés appartiennent aux rayons verts, les moins déviés aux rayons violets, et les autres se répartissent entre ces deux limites dans un ordre qui varie avec le dosage. Cela donne, à travers le prisme analyseur, des images colorées qui, au simple aspect, se distinguent aussitôt de celles que toutes les autres substances actives produisent.

La seconde propriété est encore plus surprenante. Lorsqu'à une dissolution d'acide tartrique dans laquelle les phénomènes de dispersion ont été observés, on ajoute une très petite proportion, seulement quelques millièmes, d'acide borique, lequel, par lui-même, ne possède pas le pouvoir rotatoire, tout le système moléculaire est changé instantanément, et la loi de dispersion des plans de polarisation qui est propre à l'acide tartrique pur a disparu : elle est remplacée par la loi générale; en même temps, la grandeur absolue des déviations se trouve accrue dans une énorme proportion. (M. Biot.)

TARTRATES.

Avant de commencer l'étude des tartrates, il est indispensable de présenter quelques généralités sur leur constitution.

On connaît des tartrates neutres dans lesquels 1 équivalent d'acide tartrique est saturé par 2 équivalents d'une même base; nous citerons ici les sels suivants :

$$2KO,C^8H^4O^{10};$$
$$2NaO,C^8H^4O^{10};$$
$$2CaO,C^8H^4O^{10};$$
$$2BaO,C^8H^4O^{10}.$$

L'acide tartrique peut former une autre série de sels neutres, dans

lesquels 1 équivalent d'acide est saturé par 2 équivalents de bases différentes :

$KO,NaO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,BaO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,StO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,CaO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,MgO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,FeO,C^8H^4O^{10}$;
$KO,MnO,C^8H^4O^{10}$;
$NaO,MgO,C^8H^4O^{10}$.
Etc.

L'acide tartrique peut être saturé par une seule base et par 1 équivalent d'eau qui remplace 1 équivalent de base; on donne à ces sels le nom de *tartrates acides :*

$KO,HO,C^8H^4O^{10}$ (crème de tartre);
$NaO,HO,C^8H^4O^{10}$;
$CaO,HO,C^8H^4O^{10}$.
Etc.

On donne enfin le nom générique d'*émétiques* à des sels dans lesquels l'acide tartrique est saturé par une base à 1 équivalent d'oxygène, et une autre base à 3 équivalents d'oxygène :

$KO,Al^2O^3,C^8H^4O^{10}$;
$KO,Fe^2O^3,C^8H^4O^{10}$ (boules de Nancy);
$KO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$ (émétique proprement dit);
$AgO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$ (émétique d'argent);
$PbO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$;
$AzH^3,HO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$;
$BaO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$.

On a même donné le nom d'*émétiques* à des composés particuliers dans lesquels le second équivalent de base des tartrates neutres est remplacé par 1 équivalent d'un acide faible.

Ces composés ont pour formules :

$KO,BO^3,C^8H^4O^{10}$ (crème de tartre soluble);
$KO,AsO^3,C^8H^4O^{10}$;
$KO,AsO^5,C^8H^4O^{10}$;
$KO,Sb^2O^5,C^8H^4O^{10}$.

Les tartrates sont presque tous cristallisables, leurs cristaux sont hémiédriques.

Les *tartrates droits* et les *tartrates gauches* présentent les mêmes relations de forme et de pouvoir rotatoire que les acides dont ils dérivent. Ainsi, les tartrates droits offrent une reproduction en sens inverse de la

forme des tartrates gauches, et dévient dans une direction opposée le plan de polarisation des rayons lumineux.

Les tartrates droits et les tartrates gauches ont absolument les mêmes propriétés chimiques. En un mot, ces deux sortes de sels ne diffèrent que par le caractère hémiédrique et le sens du pouvoir rotatoire.

Les tartrates, calcinés à l'air, répandent une odeur de sucre brûlé ; cette réaction est caractéristique.

Les tartrates neutres, à base d'alcalis, sont plus solubles que les bitartrates des mêmes bases. Les tartrates neutres insolubles ou peu solubles dans l'eau se dissolvent dans les acides chlorhydrique, azotique ou tartrique. Les mêmes sels, excepté les tartrates d'argent et de mercure, se dissolvent dans un excès de potasse ou de soude. L'ammoniaque caustique dissout les tartrates insolubles dans l'eau, excepté le tartrate de mercure.

Quand on verse une dissolution de bisulfate de potasse dans une dissolution d'un tartrate neutre ou acide, on obtient, après quelque temps, un précipité de bitartrate de potasse.

Tartrate neutre de potasse. $(KO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel se présente sous la forme de prismes raccourcis. Il est assez soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool bouillant.

Lorsqu'on verse du brôme ou un acide dans une dissolution de tartrate neutre de potasse, il se forme un précipité de bitartrate de potasse.

On obtient le tartrate neutre de potasse en traitant de la crème de tartre par du carbonate de potasse.

Tartrate acide de potasse. $KO,HO,C^8H^4O^{10}$. — On peut considérer ce sel comme le plus intéressant de tous les tartrates ; il sert à préparer un grand nombre de tartrates doubles. Il existe dans les sucs de certains végétaux, mais surtout dans le jus de raisin et dans le tamarin. Les raisins verts en contiennent une plus grande quantité que les raisins mûrs. Ce sel est moins abondant dans les bons que dans les mauvais vins. Il y est toujours accompagné d'une certaine quantité de tartrate de chaux.

Les vins laissent déposer dans les tonneaux une couche épaisse et cristalline de tartrate acide de potasse, qui porte le nom de *tartre cru*. Ce sel, qui est alors impur et coloré en rouge, doit être purifié par des cristallisations, ou à l'aide d'une certaine quantité d'argile, ou de charbon animal, qui s'empare des matières colorantes.

Lorsque le bitartrate de potasse se sépare d'une dissolution bouillante, il surnage souvent la liqueur ; cette propriété lui a fait donner le nom de *crème de tartre*.

Le bitartrate de potasse cristallise en prismes obliques à base rhombe ; ses cristaux craquent sous la dent, possèdent une saveur acide et rougissent le tournesol. Lorsqu'on les expose à l'action de la chaleur, ils répandent une odeur de caramel. Cette odeur, qu'exhale également l'acide tartrique en brûlant, est caractéristique.

Le bitartrate de potasse est peu soluble dans l'eau : 184 parties d'eau froide ne dissolvent que 1 partie de ce sel; il est insoluble dans l'alcool; il se dépose en cristaux grenus, lorsqu'on traite un sel de potasse par un excès d'acide tartrique. Le peu de solubilité de la crème de tartre dans l'eau fait employer l'acide tartrique comme réactif pour reconnaître la potasse; dans ce cas on doit avoir soin que l'acide tartrique soit en excès.

La crème de tartre calcinée donne un résidu noir qui porte le nom de *flux noir*. Le flux noir est un mélange intime de charbon et de carbonate de potasse; il est employé comme fondant et comme réductif. Le flux noir, traité par l'eau, donne du carbonate de potasse pur que l'on nomme *potasse du tartre*. Lorsqu'on calcine la crème de tartre avec 2 parties de nitre, le charbon de la matière organique est entièrement brûlé, et le résidu de la combustion est appelé *flux blanc :* on l'emploie comme fondant.

Le tartrate acide de potasse sert de mordant en teinture. Il est employé en médecine comme purgatif.

Le tartre brut peut se décomposer spontanément et produire un acide qui a été nommé *butyracétique*. Cet acide a pour formule

$$C^6H^5O^3,HO$$ (M. Nicklès).

MM. Dumas, Malaguti et Leblanc ont constaté sa parfaite identité avec l'acide métacétonique, mais, après un examen plus attentif de ses propriétés, MM. Limpricht et V. Uslas pensent qu'on doit le considérer comme un acide particulier.

Tartrate neutre de soude. $(NaO)^2,C^8H^4O^{10},4HO$. — Le tartrate neutre de soude se dépose de sa dissolution en cristaux transparents.

Ce sel est inaltérable à l'air, et fusible dans son eau de cristallisation. Il se dissout dans 5 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante ; l'alcool absolu ne le dissout pas.

Le tartrate neutre de soude se prépare en saturant exactement une dissolution d'acide tartrique par du carbonate de soude.

Bitartrate de soude. $NaO,HO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel cristallise en prsmes droits rhomboïdaux, qui portent à chaque extrémité un biseau formé par les facettes hémiédriques.

Le bitartrate de soude est soluble dans 9 parties d'eau froide, dans 1,8 parties d'eau bouillante, et insoluble dans l'alcool.

On le prépare en ajoutant de l'acide tartrique dans une dissolution bouillante de tartrate neutre de soude.

Tartrate de soude et de potasse. $NaO,KO,C^8H^4O^{10},8HO$. — On connaît depus longtemps en médecine, sous le nom de *sel de Seignette* ou *sel de la Rochelle,* le tartrate double de soude et de potasse.

On obtient ce sel en saturant la crème de tartre par le carbonate de soude. Il est surtout remarquable par sa belle forme cristalline; il se dépose en cristaux volumineux, qui sont des prismes rectangulaires à

bases rhombes. Ces cristaux s'effleurissent à l'air et fondent dans leur eau de cristallisation avant de se décomposer.

Le sel de Seignette est employé en médecine comme purgatif.

Tartrate de soude et d'ammoniaque. $NaO,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10},8HO$. — Ce tartrate double est isomorphe avec le tartrate de potasse et de soude. On l'obtient en saturant par du carbonate de soude une dissolution de bitartrate d'ammoniaque.

Tartrate neutre d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le tartrate neutre d'ammoniaque forme des cristaux prismatiques qui s'effleurissent à l'air en dégageant de l'ammoniaque. Ce sel est très soluble dans l'eau.

On le prépare en saturant une dissolution d'acide tartrique par du carbonate d'ammoniaque.

Bitartrate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel cristallise sous la forme de parallélipipèdes obliques aplatis ou de tables hexagonales allongées, qui sont souvent hémitropiques.

Le bitartrate d'ammoniaque est presque insoluble dans l'eau froide, et très soluble dans l'eau bouillante.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution d'acide tartrique dans une dissolution de tartrate neutre d'ammoniaque.

Tartrate de lithine. $(LiO)^2,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel est blanc, amorphe et déliquescent.

Il s'obtient en saturant l'acide tartrique par le carbonate de lithine.

Bitartrate de lithine. $LiO,HO,C^8H^4O^{10},3HO$. — Ce tartrate se présente en petits cristaux soyeux; il est très soluble dans l'eau. (M. DULK.)

Il est obtenu en ajoutant au tartrate neutre une quantité d'acide tartrique égale à celle qu'il contient déjà.

Tartrate de lithine et de potasse. $LiO,KO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel cristallise en prismes; il est très soluble dans l'eau.

On l'obtient en saturant une dissolution de crème de tartre par du carbonate de lithine.

Tartrate de lithine et de soude. $LiO,NaO,C^8H^4O^{10},4HO$. — Ce sel présente beaucoup d'analogie avec le tartrate précédent.

Tartrate de baryte. $(BaO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le tartrate de baryte est blanc et amorphe au moment de sa formation, mais il devient bientôt cristallin.

On l'obtient directement en versant une dissolution d'acide tartrique dans l'eau de baryte, ou bien en mélangeant une dissolution de chlorure de baryum avec du tartrate neutre de potasse.

Tartrate de baryte et de potasse. $BaO,KO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel double est blanc, pulvérulent et peu soluble dans l'eau.

Il se précipite quand on évapore une dissolution de crème de tartre dans laquelle on a ajouté de l'eau de baryte.

Tartrate de baryte et de soude. $BaO,NaO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel cris-

tallise sous la forme d'aiguilles; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans une dissolution de sel de Seignette.

Le tartrate de baryte et de soude se prépare en mélangeant une dissolution de chlorure de baryum avec une dissolution de tartrate de soude et de potasse.

Tartrate neutre de strontiane. $(StO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — L'aspect du tartrate de strontiane varie avec son mode de préparation.

On obtient un tartrate de strontiane cristallin en évaporant une dissolution d'acide tartrique, préalablement neutralisée par de l'eau de strontiane.

Quand on verse du chlorure de strontium dans une dissolution de tartrate neutre de potasse, il se précipite un tartrate de strontiane amorphe. Ce sel devient cristallin au bout de quelque temps.

Enfin, le tartrate de strontiane qui résulte de la double décomposition du tartrate de potasse et de l'azotate de strontiane se présente sous la forme de prismes brillants.

Le tartrate de strontiane est soluble dans 147 parties d'eau à 16°; il se dissout assez bien dans le sel ammoniac.

Tartrate de strontiane et de potasse. $StO,KO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel s'obtient en évaporant une dissolution de bitartrate de potasse, à laquelle on a ajouté de l'eau de strontiane.

Tartrate de strontiane et de soude. $StO,NaO,C^8H^4O^{10}$. — Ce tartrate est gommeux et très soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on sature une dissolution de bitartrate de soude par de l'eau de strontiane, et l'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Lorsqu'on verse à froid de la potasse ou de la soude dans une dissolution de tartrate de strontiane, il ne se forme aucun précipité; mais si l'on chauffe ce mélange, la liqueur se trouble et ne reprend sa transparence que par le refroidissement. Le trouble persiste quand l'action de la chaleur a été longtemps prolongée. (M. OSANN.)

Tartrate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — Ce sel cristallise en prismes droits rhomboïdaux dont les angles de la base sont modifiés par les faces de l'octaèdre. Il est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans les acides minéraux, l'acide acétique et le bitartrate de potasse.

Plusieurs végétaux, et particulièrement les raisins, contiennent du tartrate de chaux. Ce sel se rencontre quelquefois en cristaux dans le tartre qui se dépose dans les tonneaux où l'on conserve le vin.

On peut l'obtenir artificiellement de plusieurs manières :

1° En versant une dissolution d'acide tartrique dans de l'eau de chaux; le tartrate de chaux se précipite sous la forme de flocons blancs, qui deviennent bientôt cristallins. Ce précipité se dissout dans un excès d'acide tartrique, et cristallise de nouveau quand on abandonne la liqueur au repos.

2° En versant du chlorure de calcium dans une dissolution de tartrate de potasse; on obtient ainsi le tartrate de chaux sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

Bitartrate de chaux. $CaO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Le bitartrate de chaux forme des octaèdres rhomboïdaux, transparents. Ce sel rougit le tournesol; est à peine soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante.

Le bitartrate de chaux paraît exister dans les fruits du *Rhus typhinum*.

Pour le préparer, on verse une dissolution d'acide tartrique dans de l'eau de chaux. Il se forme d'abord un précipité floconneux de tartrate neutre de chaux, qui se dissout ensuite dans un excès d'acide tartrique. On concentre alors la liqueur, qui abandonne, en se refroidissant, des cristaux de bitartrate de chaux.

Tartrate de chaux et de potasse. — Ce sel est cristallin. Pour l'obtenir, on mélange une dissolution de bitartrate de potasse avec de l'eau de chaux, et l'on abandonne ce mélange à l'évaporation spontanée.

La potasse en dissolution concentrée dissout, à l'aide d'une douce chaleur, une certaine quantité de tartrate de chaux, et abandonne une partie de ce sel quand on l'étend d'eau.

Si l'on fait bouillir une dissolution de tartrate de chaux dans la potasse, la liqueur se prend en une masse gélatineuse et redevient fluide par le refroidissement.

Lorsqu'on dissout à chaud du tartrate de chaux dans une dissolution de tartrate neutre de potasse, la liqueur laisse déposer, en se refroidissant, une grande quantité d'aiguilles.

Tartrate de chaux et de soude. — Le tartrate de chaux et de soude peut être obtenu à l'état amorphe, ou à l'état cristallin. Ce sel est à peine soluble dans l'eau; il se dissout mieux dans le tartrate double de potasse et de soude, et plus encore dans le chlorure de calcium.

Pour le produire, on verse une dissolution de sel de Seignette dans une dissolution de chlorure de calcium. Si les liqueurs sont concentrées, il se précipite immédiatement sous la forme de flocons blancs; tandis qu'il se dépose sous la forme d'aiguilles quand les liqueurs sont étendues.

Tartrate de magnésie. $(MgO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — Le tartrate de magnésie est cristallin. Ce sel se dissout dans 122 parties d'eau à + 16°.

Pour l'obtenir, on fait digérer pendant quelque temps du carbonate de magnésie avec une dissolution d'acide tartrique; la liqueur, filtrée et convenablement évaporée, laisse déposer, en se refroidissant, le sel sous la forme de croûtes cristallines.

Bitartrate de magnésie. $MgO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce tartrate est cristallin, et soluble dans 52 parties d'eau à 16°.

Il se forme quand on traite la magnésie par un excès d'acide tartrique.

Tartrate de magnésie et de potasse. $MgO,KO,C^8H^4O^{10},8HO$. — Le tartrate de magnésie et de potasse cristallisé se prépare de la manière suivante :

On fait bouillir une dissolution de crème de tartre qui tient en suspension un excès de magnésie blanche ; la liqueur est filtrée, puis évaporée convenablement. Le sel se dépose par le refroidissement.

Les eaux mères de ces cristaux abandonnent une masse gommeuse quand on les évapore.

Tartrate de magnésie et de soude. $MgO,NaO,C^8H^4O^{10},10HO$. — Ce sel cristallise en prismes, qu'on obtient en évaporant une dissolution de sel de Seignette à laquelle on a ajouté du chlorure de magnésium.

Tartrate d'alumine. — Ce tartrate présente l'aspect d'une gomme ; il est très soluble dans l'eau.

Le tartrate d'alumine et les sels d'alumine dans lesquels on a ajouté de l'acide tartrique ne sont pas précipités par les alcalis ou les carbonates alcalins.

L'alumine est soluble dans une dissolution bouillante de tartrate de potasse. Lorsqu'on verse de l'alcool dans cette liqueur, il se sépare des gouttelettes huileuses, solubles dans l'eau. Si l'on dessèche une dissolution aqueuse de ces gouttelettes, on obtient un résidu gommeux qui contient de la potasse et de l'alumine.

L'alumine se dissout aussi dans le bitartrate de potasse ; la liqueur abandonne par l'évaporation une masse amorphe, qui n'est pas précipitable par les alcalis.

Le tartrate d'alumine se trouve dans la nature : le *Lycopodium clavatum* en contient une certaine quantité.

Tartrate de manganèse. — On connaît deux tartrates de manganèse.

Un tartrate de manganèse, cristallin et incolore, se dépose d'un mélange, fait à chaud, de chlorure de manganèse et de tartrate neutre de potasse.

Ce tartrate de manganèse se dédouble, sous l'influence de l'eau bouillante, en un sel acide soluble et un sel basique insoluble.

Un autre tartrate de manganèse, très soluble et qui cristallise difficilement, s'obtient en traitant du carbonate de manganèse par une dissolution de bitartrate de potasse.

Les sels de protoxyde de manganèse, qui contiennent de l'acide tartrique, ne sont pas précipités par les alcalis.

Tartrate de protoxyde de fer. — Ce sel se présente sous différents aspects :

On l'obtient sous la forme d'une poudre blanche quand on dissout du fer dans de l'acide tartrique.

Il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline blanche, quand on verse une dissolution d'acide tartrique dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.

Lorsqu'on mélange deux dissolutions, l'une de sulfate de protoxyde

de fer, l'autre de tartrate de potasse, on obtient un sel pulvérulent, d'un blanc verdâtre, soluble dans les alcalis.

Quand on fait digérer pendant quelque temps, à l'abri de l'air, du fer en limaille avec une dissolution de crème de tartre, on obtient un sel cristallisé en aiguilles, d'un blanc verdâtre. Ce sel a une saveur astringente, il est peu soluble dans l'eau, et n'est pas précipité de sa dissolution par les alcalis ou les carbonates alcalins.

Tartrate de peroxyde de fer. — Le tartrate de peroxyde de fer présente l'aspect d'une masse amorphe; il est soluble dans l'eau, et n'est pas précipité de sa dissolution par les alcalis.

Pour l'obtenir, on dissout de l'hydrate de peroxyde de fer, nouvellement préparé, dans de l'acide tartrique, et l'on évapore la liqueur à une température inférieure à 50°.

Tartrate de fer et de potasse (*boules de Nancy, tartre martial soluble*). $Fe^2O^3,KO,C^8H^4O^{10}$ (desséché à 100°). — Ce sel cristallise en paillettes brillantes, qui paraissent d'un brun presque noir par réflexion, et d'un beau rouge par transmission. Il commence à se décomposer vers 150° environ, en dégageant de l'eau et de l'acide carbonique.

Lorsqu'on verse un acide dans une dissolution de tartrate de fer et de potasse, il se précipite un sous-sel qui est soluble dans un excès du réactif.

Le tartrate de fer et de potasse se prépare en faisant digérer du peroxyde de fer hydraté, récemment précipité, avec une dissolution de bitartrate de potasse. Au bout de quelque temps la liqueur est filtrée, puis concentrée à une douce chaleur.

Le tartrate de fer et de potasse est employé en médecine sous le nom de *boules de Nancy*.

Tartrate de fer et d'ammoniaque. $Fe^2O^3,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10}$, 4 ou 5HO. — Ce tartrate double forme des paillettes d'un rouge grenat; il est soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de sa dissolution.

On le produit en traitant à chaud du peroxyde de fer hydraté par une dissolution de bitartrate d'ammoniaque.

Tartrate neutre de chrôme. — Ce sel est violet; pour l'obtenir, on fait dissoudre de l'oxyde de chrôme hydraté dans de l'acide tartrique, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Un *bitartrate de chrôme*, $Cr^2O^3,HO,C^8H^4O^{10}$, paraît se produire, quand on décompose par l'hydrogène sulfuré le précipité vert bleuâtre que l'on obtient en versant de l'acétate de plomb dans une dissolution de tartrate de chrôme et de potasse.

Tartrates de chrôme et de potasse. — Le tartrate de chrôme se combine en plusieurs proportions avec la potasse.

On connaît un tartrate de chrôme et de potasse, $Cr^2O^3,KO,C^8H^4O^{10},7HO$, qui offre l'aspect d'une masse vitreuse colorée en vert. Ce sel est très soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse. Lors-

qu'on le calcine à l'air, il ne répand pas, comme les autres tartrates une odeur de sucre brûlé.

Pour l'obtenir, on ajoute peu à peu de l'acide tartrique en poudre à une dissolution chaude de bichromate de potasse, en ayant soin de s'arrêter aussitôt qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On soumet ensuite la liqueur à l'évaporation.

Un tartrate de chrôme et de potasse, ayant l'aspect de grains cristallins colorés en vert foncé, se produit quand on verse une dissolution du sel précédent dans une dissolution de tartrate neutre de potasse.

Ce nouveau tartrate de chrôme et de potasse renferme 3 équivalents d'oxyde de chrôme pour 1 équivalent de potasse.

Tartrate de zinc. — Le tartrate de zinc forme de petits cristaux d'un blanc jaunâtre. Il est très peu soluble dans l'eau, et assez soluble dans la potasse ou la soude caustique.

Pour l'obtenir, on peut :

1° Abandonner à lui-même un mélange formé de dissolutions froides de sulfate de zinc et de tartrate neutre de potasse. Le tartrate de zinc cristallise au bout de quelque temps.

2° Mélanger des dissolutions bouillantes et concentrées de sulfate de zinc et de tartrate neutre de potasse. Dans ce cas, le tartrate de zinc se précipite immédiatement sous la forme d'une poudre cristalline.

Tartrate de cadmium. — Ce sel forme des aiguilles lanugineuses très peu solubles dans l'eau.

Tartrate de cobalt. — Le tartrate de cobalt est un sel rouge et cristallin.

Tartrate de cobalt et de potasse. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux.

Tartrate de nickel. — Ce tartrate est un sel vert, cristallin, qui se dissout à peine dans l'eau ; la potasse, la soude et le carbonate de soude le dissolvent facilement à chaud. Ces dissolutions se prennent en masse par le refroidissement. Pour préparer le tartrate de nickel, on sature une dissolution bouillante d'acide tartrique par du carbonate ou de l'oxyde de nickel. Le tartrate de nickel se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Quand on maintient pendant quelque temps en ébullition une dissolution de bitartrate de potasse, qui tient en suspension du carbonate de nickel, la liqueur abandonne une masse gommeuse et très soluble dans l'eau.

Tartrate d'étain. $(SnO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le tartrate d'étain est blanc ; il cristallise en prismes à base rectangulaire. Ces cristaux se décomposent quand on les chauffe, et laissent un résidu d'acide stannique. Ils sont

solubles dans l'eau à froid et à chaud, et surtout dans l'eau additionnée d'acide tartrique.

L'ammoniaque ne forme aucun précipité dans la dissolution de tartrate d'étain.

On obtient le tartrate d'étain en versant de l'acétate de protoxyde d'étain dans une dissolution bouillante d'acide tartrique. Dans les premiers moments la liqueur se trouble, mais elle reprend bientôt sa limpidité, et l'on continue à verser de l'acétate d'étain jusqu'à ce qu'on aperçoive un commencement de cristallisation.

Le protoxyde d'étain se combine avec les bitartrates de potasse et d'ammoniaque, et forme des sels cristallisables.

Tartrate de plomb. $(PbO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le tartrate de plomb est blanc et cristallin. Il se dissout dans l'acide azotique, l'acide tartrique et le tartrate neutre d'ammoniaque. Les corps oxydants, tels que le peroxyde de manganèse, l'acide plombique, transforment le tartrate de plomb en formiate de plomb.

Le tartrate de plomb se produit quand on verse de l'acide tartrique dans une dissolution d'acétate ou d'azotate de plomb.

Tartrate de bismuth. $(Bi^2O^3)^2,3C^8H^4O^{10},12HO$. — Le tartrate de bismuth forme de petits cristaux qui sont décomposables par l'eau pure.

Pour produire le tartrate de bismuth, on verse une dissolution chaude d'acide tartrique dans une dissolution chaude de chlorure, d'azotate ou de sulfate de bismuth, et l'on abandonne ce mélange à lui-même. Au bout de quelque temps le tartrate de bismuth se précipite et vient se rassembler au fond du vase sous la forme de croûtes cristallines. Ces cristaux sont recueillis avec soin, et lavés avec une dissolution froide et étendue d'acide tartrique.

Une combinaison cristalline, dont la composition est analogue à celle des émétiques desséchés à 220°, se produit quand on fait bouillir une dissolution de bitartrate de potasse, qui tient en suspension de l'oxyde de bismuth.

Cette combinaison se dépose quand on évapore la liqueur après l'avoir filtrée.

Tartrate neutre d'antimoine. $(Sb^2O^3)^2,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel est blanc et grenu. Il devient anhydre à 100°, perd les éléments de deux autres équivalents d'eau vers 200°, et prend la formule suivante : $(Sb^2O^3)^2,C^8H^2O^8$. Il est insoluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on dissout de l'oxyde d'antimoine dans de l'acide tartrique, et l'on ajoute de l'alcool dans cette dissolution. Le tartrate d'antimoine se précipite aussitôt. (BERZELIUS.)

Bitartrate d'antimoine. $Sb^2O^3,HO,C^8H^4O^{10}$. — Le bitartrate d'antimoine

se produit quand on verse de l'alcool dans une dissolution de tartrate sur acide d'antimoine.

Le bitartrate d'antimoine prend à 160° la composition suivante : $Sb^2O^3,HO,C^8H^2O^8$. (MM. Soubeiran et Capitaine.)

Tartrate sur acide d'antimoine. $Sb^2O^3,HO,(C^8H^4O^{10})^2,5HO$. — Ce sel forme de gros cristaux, qui dérivent du prisme droit rectangulaire. Il est très soluble dans l'eau et déliquescent à l'air.

Le tartrate sur acide d'antimoine, soumis à l'action de la chaleur, laisse dégager à 160° environ 23 pour 100 d'eau.

Pour produire le tartrate sur acide d'antimoine, on dissout l'oxyde d'antimoine dans l'acide tartrique, et l'on abandonne la liqueur au repos. (M. Péligot.)

Tartrate d'antimoine et de potasse (*tartre stibié*, *émétique*). $Sb^2O^3,KO,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel est connu depuis longtemps; Basile Valentin en fait déjà mention au xve siècle.

L'émétique se présente en gros cristaux, dont la forme primitive est l'octaèdre à base rhomboïdale. Ces cristaux, qui sont transparents au moment de leur formation, deviennent rapidement opaques.

L'émétique a une saveur métallique et désagréable; il est vomitif et vénéneux. Il se dissout dans 14,5 parties d'eau froide et dans 1,9 partie d'eau bouillante; la dissolution d'émétique possède une réaction acide.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique produisent dans la dissolution d'émétique des précipités de sels basiques, solubles dans un excès du précipitant et dans l'acide tartrique.

Le tannin la précipite également.

Les alcalis et les carbonates alcalins la troublent lorsqu'elle est concentrée.

Lorsqu'on verse un sel de baryte, de strontiane ou de chaux dans une dissolution d'émétique, il se forme des précipités blancs d'émétiques de baryte, de strontiane ou de chaux.

La dissolution d'émétique réduit le bichlorure de mercure à l'état de protochlorure.

L'émétique perd à 100° son eau de cristallisation et devient anhydre.

Lorsqu'on le chauffe pendant longtemps à 220°, il laisse dégager 2 équivalents d'eau, et prend la composition suivante : $KO,Sb^2O^3,C^8H^2O^8$.

L'émétique, ainsi déshydraté, ne contient plus les éléments de l'acide tartrique anhydre.

Lorsque l'émétique est chauffé au rouge, il se décompose complétement et laisse un résidu poreux qui contient un alliage de potassium et d'antimoine mêlé avec du charbon. Cet alliage est avide d'oxygène, et peut souvent s'enflammer immédiatement lorsqu'on le met en contact avec l'eau; il se forme alors de la potasse et il se produit un dégagement d'hydrogène. Si l'émétique, avant sa calcination, a été préalablement mélangé avec du noir de fumée, l'alliage, qui se trouve alors divisé par

le charbon, peut devenir pyrophorique et s'enflammer avec détonation au contact de l'air humide. (Voy. ANTIMOINE.)

On a fait connaître un grand nombre de procédés de préparation de l'émétique, qui consistent tous à chauffer de la crème de tartre avec de l'oxyde d'antimoine, ou bien un composé qui puisse en produire. C'est ainsi que l'on obtient de l'émétique en faisant bouillir une dissolution de crème de tartre, dans laquelle on a ajouté du sulfure, du verre, du sous-sulfate ou de l'oxychlorure d'antimoine. La liqueur filtrée abandonne, par le refroidissement ou l'évaporation, de beaux cristaux d'émétique.

Combinaison d'émétique et d'acide tartrique. $(KO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10})$, $(C^8H^4O^{10},2HO),5HO$. — Cette combinaison peut cristalliser sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont efflorescents à l'air et solubles dans l'eau ; ils perdent environ 9 pour 100 d'eau à 100°.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de cette combinaison, elle se détruit en partie, et laisse déposer de l'émétique.

Cette combinaison se trouve en général à l'état gommeux dans les eaux mères de la préparation de l'émétique.

Pour l'obtenir cristallisée, on dissout dans de l'eau chaude 9 parties d'émétique et 4 parties d'acide tartrique. La liqueur est évaporée avec précaution jusqu'à consistance sirupeuse, et abandonnée à elle-même après que les cristaux d'émétique qui ont pu se déposer pendant la concentration ont été enlevés.

Combinaison d'émétique et de bitartrate de potasse. $(Sb^2O^3,KO,C^8H^4O^{10})$, $(KO,HO,C^8H^4O^{10})^3$. — Cette combinaison forme de belles paillettes nacrées, très peu solubles dans l'eau.

Pour l'obtenir, on dissout dans une petite quantité d'eau bouillante 16 parties de crème de tartre ; on ajoute ensuite dans la liqueur 10 parties d'émétique, et l'on maintient pendant un certain temps le mélange en ébullition.

Tartrate d'antimoine et de soude (émétique de soude). $Sb^2O^3,NaO,C^8H^4O^{10}$, HO. — Ce sel forme des cristaux déliquescents, que l'on obtient en faisant bouillir une dissolution de bitartrate de soude dans laquelle on a ajouté de l'oxyde, du sulfure ou de l'oxychlorure d'antimoine. La liqueur est filtrée pendant qu'elle est chaude, et abandonnée au refroidissement.

Tartrate d'antimoine et d'ammoniaque (émétique d'ammoniaque). AzH^3, $HO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10},HO$. — L'émétique d'ammoniaque cristallise sous deux formes différentes.

Pour l'obtenir, on ajoute de l'oxyde d'antimoine dans une dissolution de bitartrate d'ammoniaque. La liqueur est portée à l'ébullition, filtrée après quelque temps, puis abandonnée à l'évaporation spontanée. Il se dépose alors de beaux octaèdres rhomboïdaux d'émétique d'ammoniaque. Ces cristaux sont efflorescents à l'air et solubles dans l'eau. Ils dégagent de l'ammoniaque quand on les soumet à une faible élévation de température. Après avoir donné ces premiers cristaux, les eaux mères de l'émétique d'ammoniaque en laissent déposer d'autres dont la forme

est différente. Ce sont des prismes droits rhomboïdaux, hémiédriques. Ces cristaux s'effleurissent plus facilement à l'air que les premiers; ils perdent 15 pour 100 d'eau environ à 100°.

Tartrate d'antimoine et de lithine (*émétique de lithine*). $LiO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10},5HO$. — Ce sel est gélatineux au moment de sa formation, mais il devient bientôt cristallin.

Tartrate d'antimoine et de baryte (*émétique de baryte*). $Sb^2O^3,BaO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel cristallise en paillettes; il perd de l'eau quand on le chauffe, et prend la composition suivante : $Sb^2O^3,BaO,C^8H^2O^8$.

On l'obtient en versant un sel de baryte dans une dissolution d'émétique.

Tartrate d'antimoine et de strontiane (*émétique de strontiane*). $Sb^2O^3,StO,C^8H^4O^{10}$. — L'émétique de strontiane forme de petits cristaux prismatiques, anhydres, très peu solubles dans l'eau, et assez solubles dans l'azotate de strontiane.

On le prépare en versant une dissolution saturée d'émétique ordinaire dans une dissolution d'azotate de strontiane.

Combinaison d'émétique de strontiane et d'azotate de strontiane. $(Sb^2O^3,StO,C^8H^4O^{10}),(StO,AzO^5),HO$. — Cette combinaison forme de gros cristaux qui sont très solubles dans l'eau. La dissolution de ces cristaux se décompose par l'ébullition, et laisse déposer de l'émétique de strontiane.

On obtient ce sel en faisant digérer à une douce température, dans 2 parties d'eau, un excès d'émétique de strontiane avec 1 partie d'azotate de strontiane. (M. KESSLER.)

Tartrate d'antimoine et de chaux (*émétique de chaux*). — Ce sel se forme quand on verse une dissolution d'émétique dans un sel de chaux.

Tartrate d'antimoine et de plomb (*émétique de plomb*). $Sb^2O^3,PbO,C^8H^4O^{10}$. — L'émétique de plomb est blanc et pulvérulent. Il perd 2 équivalents d'eau à 230°, et prend la composition suivante :

$$Sb^2O^3,PbO,C^8H^2O^8.$$

On l'obtient en versant une dissolution d'émétique de potasse dans une dissolution d'acétate de plomb.

Tartrate d'antimoine et de peroxyde d'uranium. $Sb^2O^3,U^2O^3,C^8H^4O^{10},8HO$. — Ce tartrate double est jaune; il cristallise en aiguilles soyeuses. Lorsqu'on le chauffe à 200°, il se modifie et prend la composition suivante : $Sb^2O^3,U^2O^3,C^8H^2O^8$.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution d'émétique dans une dissolution d'azotate de peroxyde d'uranium, et l'on redissout dans l'eau bouillante le précipité gélatineux qui s'est formé.

Tartrate d'antimoine et d'argent (*émétique d'argent*). $Sb^2O^3,AgO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel est blanc et pulvérulent. Lorsqu'on le chauffe à 200°, il perd 4 pour 100 d'eau environ, et devient : $Sb^2O^3,AgO,C^8H^2O^8$.

L'émétique d'argent se produit quand on mélange des dissolutions d'émétique et d'azotate d'argent.

Les bitartrates alcalins se combinent avec quelques acides faibles, et forment des sels doubles analogues aux émétiques.

Ces divers sels doubles, soumis à l'action de la chaleur, perdent 2 équivalents d'eau, et prennent une composition correspondant à celle des émétiques desséchés à 200°.

Nous examinerons successivement ces différents composés.

Combinaisons de l'acide borique avec l'acide tartrique et les bitartrates alcalins.

Les acides borique et tartrique, broyés ensemble, donnent un mélange qui est très déliquescent, ce qui ferait supposer dans ce produit l'existence d'un composé défini, car l'acide borique et l'acide tartrique n'attirent pas l'humidité de l'air. (MEYRAC.)

Tartroborate de potasse (*crème de tartre soluble*). $KO,2BO^3,C^8H^4O^{10}$ (à 100°). — Ce sel est blanc et amorphe. Lorsqu'on le chauffe à 280°, il perd 2 équivalents d'eau, et devient : $KO,2BO^3,C^8H^2O^8$. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

La crème de tartre soluble se prépare de la manière suivante : on dissout 1 partie d'acide borique et 2 parties de crème de tartre dans 24 parties d'eau environ, et l'on évapore la liqueur à sec.

La crème de tartre soluble ainsi obtenue est généralement mélangée avec de l'acide borique ; mais on enlève cet excès d'acide en lavant le résidu avec de l'alcool.

Le tartroborate de potasse est employé en médecine comme purgatif, et dans le traitement de certains ulcères.

La crème de tartre soluble s'unit au bitartrate de potasse, et forme une combinaison qui peut se représenter par :

$$2(KO,2BO^3,C^8H^4O^{10}),(KO,HO,C^8H^4O^{10}).$$

Tartroborate de soude. — Ce sel s'obtient en évaporant à sec une dissolution aqueuse de 2 parties de bitartrate de soude dans laquelle on a ajouté 1 partie d'acide borique.

On obtient des sels gommeux et déliquescents en combinant le borax ou le borate d'ammoniaque avec le bitartrate de soude.

Le tartroborate de soude peut se combiner avec de la crème de tartre soluble, et former un composé auquel on assigne la formule suivante :

$$2(KO,2BO^3,C^8H^4O^{10}),(NaO,2BO^3,C^8H^4O^{10}),12HO.$$

(MM. DUFLOS et VOGEL.)

Tartroborate de chaux. — Ce sel se forme quand on verse du chlorure

de calcium dans une dissolution de crème de tartre soluble, neutralisée par l'ammoniaque; il est alors combiné avec du tartrate de chaux.

(M. WITTSTEIN.)

Combinaisons de l'acide arsénieux avec les bitartrates alcalins.

Tartro-arsénite de potasse. $AsO^3,KO,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel est cristallin; on l'obtient par une méthode semblable à celle qu'on emploie pour préparer le tartro-arsénite d'ammoniaque.

Tartro-arsénite de soude. $AsO^3,NaO,C^8H^4O^{10},HO$. — Le tartro-arsénite de soude s'obtient de la même manière.

Tartro-arsénite d'ammoniaque. $AsO^3,AzH^3,HO,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel forme de gros cristaux qui sont efflorescents à l'air. Pour l'obtenir, on ajoute de l'acide arsénieux en poudre dans une dissolution bouillante de bitartrate d'ammoniaque, et l'on maintient longtemps la liqueur en ébullition. On filtre ensuite et l'on évapore; il se dépose d'abord des croûtes cristallines de bitartrate d'ammoniaque, qui sont souillées par de l'acide arsénieux; puis, quand la liqueur est très concentrée, des cristaux volumineux de tartro-arsénite d'ammoniaque.

Combinaisons de l'acide arsénique avec la crème de tartre.

Tartro-arséniate de potasse. $KO,AsO^5,C^8H^4O^{10},5HO$. — Ce tartrate double se présente sous la forme d'une poudre cristalline, très soluble dans l'eau. La dissolution de ce sel se décompose spontanément, et abandonne du bitartrate de potasse.

Le tartro-arséniate de potasse laisse dégager à 100° ses 5 équivalents d'eau de cristallisation, et ne peut subir de nouvelles pertes d'eau sans s'altérer complétement.

Pour obtenir du tartro-arséniate de potasse, on dissout 1 partie d'acide arsénique et 1 partie de crème de tartre dans 6 parties d'eau. On fait ensuite chauffer la liqueur; le tartro-arséniate de potasse se précipite par l'ébullition.

On peut aussi précipiter le tartro-arséniate de potasse en ajoutant de l'alcool dans la liqueur, laver le précipité avec de l'alcool et le faire sécher à l'air. (PELOUZE.)

L'acide antimonique peut également se combiner avec le bitartrate de potasse. (FREMY.)

Tartrate de cuivre. $(CuO)^2,C^8H^4O^{10},6HO$. — Le tartrate de cuivre est cristallin et d'un vert clair. Ce sel se dissout dans l'acide azotique et dans la potasse. Il est insoluble dans l'acide tartrique.

On l'obtient en versant une dissolution de tartrate de potasse dans une dissolution d'azotate ou de sulfate de cuivre.

Tartrate de cuivre et de potasse. — Le tartrate de cuivre et de potasse forme de gros cristaux bleus.

Ce sel se produit quand on fait bouillir une dissolution de crème de tartre dans laquelle on a ajouté de l'oxyde ou du carbonate de cuivre.

Tartrate basique de cuivre et de soude. $(CuO)^3,NaO,C^8H^4O^{10},7HO$ (?). — Ce sel est cristallin et soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on fait bouillir une dissolution de carbonate de soude dans laquelle on a ajouté du tartrate de cuivre, puis après avoir filtré la liqueur, on la soumet à l'évaporation.

Tartrate basique de protoxyde d'uranium. $(UO)^3,C^8H^4O^{10},HO$ (à 100°). — Ce tartrate offre l'aspect d'une poudre d'un vert grisâtre. Lorsqu'on le dessèche à 100°, il perd 11 pour 100 d'eau environ. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique.

La dissolution chlorhydrique de ce sel est précipitée par l'ammoniaque, à moins qu'elle ne contienne de l'acide tartrique.

Le précipité formé par l'ammoniaque est soluble dans l'acide tartrique et ne se dépose que quand on ajoute un alcali dans la liqueur.

Il se dissout aussi dans la crème de tartre et forme une liqueur brune qui dépose une masse amorphe quand on l'abandonne à l'évaporation spontanée.

On obtient le tartrate basique de protoxyde d'uranium en versant une dissolution d'acide tartrique dans une dissolution de protochlorure d'uranium.

Tartrate neutre de peroxyde d'uranium. — $(U^2O^3)^2,C^8H^4O^{10},2HO$ et 8HO. — Le tartrate neutre de peroxyde d'uranium cristallise avec des quantités d'eau variables. Le sel qui se dépose d'une liqueur concentrée par la vaporisation renferme 2 équivalents d'eau. Les cristaux qui se sont formés dans une liqueur concentrée dans le vide contiennent 8 équivalents d'eau.

Lorsqu'on soumet à une température de 150° les cristaux obtenus dans le vide, ils perdent 6 équivalents d'eau.

Le tartrate neutre de peroxyde d'uranium se prépare en faisant dissoudre du peroxyde d'uranium dans l'acide tartrique.

Tartrate de protoxyde de mercure. — Ce sel est blanc et cristallin. Il ne se dissout pas dans l'eau froide, et se décompose quand on le traite par l'eau bouillante. On le produit en versant une dissolution d'acide tartrique ou de tartrate de potasse dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure.

Tartrate de protoxyde de mercure et de potasse. — Ce tartrate cristallise en prismes incolores, peu solubles dans l'eau et assez solubles dans l'acide azotique étendu.

On obtient le tartrate double de protoxyde de mercure et de potasse en faisant bouillir une dissolution de crème de tartre dans laquelle on a ajouté de l'oxyde ou du tartrate de protoxyde de mercure.

Tartrate de protoxyde de mercure. — Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique étendu.

Il se forme quand on précipite de l'azotate ou de l'acétate de mercure par de l'acide tartrique ou du tartrate de soude.

Tartrate de peroxyde de mercure et de potasse. — Ce tartrate double est cristallin et peu soluble dans l'eau. On l'obtient en faisant digérer de l'oxyde de mercure dans une dissolution de crème de tartre.

Plusieurs sels de mercure se forment quand on traite le chloramidure de mercure (*précipité blanc*) par une dissolution de crème de tartre.

Tartrate de mercure et d'ammoniaque. — Ce sel cristallise en prismes. Il est insoluble dans l'eau. On le produit en faisant bouillir une dissolution de bitartrate d'ammoniaque, dans laquelle on a ajouté du bi-oxyde de mercure.

Un *tartrate de mercure ammoniacal* blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau, se produit quand on traite le tartrate de mercure par l'ammoniaque.

Le même sel se forme quand on fait chauffer une dissolution de tartrate neutre d'ammoniaque dans laquelle on a ajouté du bi-oxyde de mercure.

Tartrate d'argent. $(AgO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel peut être obtenu à l'état amorphe ou à l'état cristallin.

Le tartrate d'argent noircit à la lumière. Lorsqu'on le chauffe, il dégage de l'acide carbonique, de l'acide pyrotartrique, et laisse un résidu d'argent métallique.

Quand on soumet le tartrate d'argent sec à l'action d'un courant de chlore, il se forme du chlorure d'argent et l'on obtient des produits empyreumatiques. Si l'on fait agir le chlore sur du tartrate d'argent mis en suspension dans de l'eau, il se dégage de l'acide carbonique ; de l'acide tartrique est mis en liberté, et il se précipite du chlorure d'argent.

Le tartrate d'argent est très peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution ammoniacale de tartrate d'argent, ce sel se décompose ; l'argent métallique est régénéré, et il se forme un tartrate d'ammoniaque particulier, qui cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Le tartrate d'argent se forme quand on mélange des dissolutions de sel de Seignette et d'azotate d'argent. Si le mélange a été fait à froid, le tartrate d'argent se dépose sous la forme d'un précipité blanc caillebotté. Si l'on verse peu à peu une dissolution chaude et assez concentrée de sel de Seignette dans une dissolution chaude et étendue d'azotate d'argent jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse de se redissoudre, il se dépose après quelque temps un tartrate d'argent cristallisé en paillettes brillantes.

Tartrate de palladium. — Ce sel est le précipité jaune clair que l'on

obtient en versant un tartrate alcalin dans une dissolution d'azotate de palladium.

Produits de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique.

L'action de la chaleur sur l'acide tartrique constitue un des points les plus intéressants de l'histoire des corps pyrogénés. La découverte de l'acide tartrique anhydre et d'une série d'hydrates qui forment autant d'acides distincts, vient établir une analogie frappante entre les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide tartrique, et celles que nous avons examinées avec détail en traitant des hydrates de l'acide phosphorique. On a reconnu, en effet, que l'acide tartrique anhydre peut, comme l'acide phosphorique, former des hydrates qui diffèrent entre eux par leurs propriétés, et qui, pour produire des sels neutres, prennent une proportion de base égale à la quantité d'eau qu'ils retiennent lorsqu'ils sont isolés. (FREMY.)

En outre, l'acide tartrique, soumis à l'action d'une température de 170°, entre en fusion et se transforme, sans rien perdre de son poids, en deux nouveaux acides isomériques qui ont été nommés : *acide métatartrique* et *acide isotartrique*. (LAURENT et GERHARDT.)

Acide métatartrique. $C^8H^4O^{10},2HO$. — L'acide métatartrique offre l'aspect d'une masse vitreuse; il est déliquescent à l'air et soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe il entre en fusion.

L'acide métatartrique, liquéfié par l'action de la chaleur, dévie vers la droite la lumière polarisée. Cette action s'affaiblit avec la température, et lorsque l'acide est parfaitement refroidi, le sens de la déviation est sensiblement dirigé vers la gauche.

On obtient l'acide métatartrique en soumettant l'acide tartrique à l'action de la chaleur; entre 170° et 180°, il entre en fusion; dès qu'il est entièrement liquéfié, on le retire du feu, sa transformation en acide métatartrique étant alors complète.

L'acide métatartrique a la même capacité de saturation que l'acide tartrique. Les métatartrates se distinguent des tartrates correspondants par leur forme cristalline et leur plus grande solubilité dans l'eau. Les métatartrates en dissolution aqueuse se transforment par l'ébullition en tartrates ordinaires.

Bimétartrate de potasse. $KO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles prismatiques; il est très soluble dans l'eau.

Pour l'obtenir, on neutralise de l'acide métatartrique par de la potasse et l'on ajoute de l'alcool dans la liqueur. Le bimétatartrate de potasse se dépose alors en gouttelettes huileuses, incolores, qui se prennent lentement en une masse cristalline.

Le *bimétatartrate d'ammoniaque* ressemble beaucoup au sel précédent; on le prépare de la même manière.

Les *métatartrates de baryte et de chaux* se forment quand on verse une dissolution de bimétatartrate d'ammoniaque dans un sel de baryte ou de chaux. (LAURENT et GERHARDT.)

Acide isotartrique. $C^8H^5O^{11},HO$. — On obtient l'acide isotartrique en maintenant l'acide tartrique en fusion, pendant quelque temps, sans dépasser la température de 180°.

L'acide isotartrique paraît être monobasique.

Les isotartrates neutres ont la même composition que les bitartrates ordinaires. Ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Quand on fait bouillir la dissolution d'un isotartrate, elle devient acide et le sel se transforme en un mélange de tartrate et de métatartrate.

Isotartrate de potasse. $KO,C^8H^5O^{11}$. — Ce sel a l'aspect d'une huile ; il est incristallisable et déliquescent. On l'obtient directement par l'action de la potasse sur l'acide tartrélique.

L'isotartrate de potasse se transforme par l'action de la chaleur en bimétatartrate de potasse.

L'*isotartrate d'ammoniaque* a beaucoup d'analogie avec le sel précédent.

L'*isotartrate de plomb* est blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau. Ce sel est fort peu stable et se décompose par de simples lavages.

L'*isotartrate d'argent* est blanc et peu soluble dans l'eau.

(LAURENT et GERHARDT.)

Acide tartralique. $C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$. — L'acide tartrique, chauffé dans une étuve dont la température est maintenue à 190°, entre d'abord en fusion, puis dégage de l'eau, et se transforme en un nouvel acide, qui a été nommé *acide tartralique*. Cet acide a pour formule $C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$ et diffère de l'acide tartrique $C^8H^4O^{10},2HO$ par un demi-équivalent d'eau. Ses propriétés sont également différentes de celles de l'acide tartrique. Il est déliquescent et incristallisable, et ne forme pas de bisel peu soluble lorsqu'on le combine avec la potasse.

Dans son contact avec les bases, il prend 1 équivalent 1/2 de base pour former des sels neutres. On doit donc considérer l'acide tartralique comme un acide sesquibasique. Les tartralates diffèrent essentiellement des tartrates par toutes leurs propriétés. C'est ainsi que les tartralates de chaux, de baryte et de strontiane sont solubles dans l'eau, tandis que les tartrates correspondants sont insolubles.

Les tartralates se transforment facilement en tartrates. Quand on les traite en effet par une base en excès, ils donnent bientôt des tartrates dont ils ne diffèrent que par un demi-équivalent de base.

Lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau, ils se décomposent encore en un tartrate et en acide tartrique qui reste en dissolution dans l'eau.

(FREMY.)

Acide tartrélique. $C^8H^4O^{10},HO$. — Si l'on continue à chauffer l'acide

tartralique à 200°, il perd un demi-équivalent d'eau et se transforme en un nouvel acide, l'*acide tartrélique*, qui a pour formule : $C^8H^4O^{10},HO$.

L'acide tartrélique est déliquescent et incristallisable comme l'acide précédent; il ne prend que 1 équivalent de base pour former des sels neutres. On peut facilement le distinguer de l'acide tartralique au précipité sirupeux qu'il forme dans les acétates de baryte, de strontiane et de chaux, tandis que l'acide tartralique ne précipite pas ces sels.

L'acide tartrélique et les tartrélates se transforment en acide tartrique et en tartrates dans les mêmes circonstances que l'acide tartralique et les tartralates. (FREMY.)

Acide tartrique anhydre. $C^8H^4O^{10}$. — L'acide tartrique anhydre a été découvert en même temps que les acides tartralique et tartrélique.

Si l'on chauffe avec précaution l'acide tartrélique, il perd encore 1 équivalent d'eau, et se change en une masse blanche insoluble dans l'eau, qui est l'acide tartrique anhydre $C^8H^4O^{10}$.

La préparation de l'acide tartrique anhydre pur et parfaitement blanc exige certaines précautions que nous allons indiquer.

On introduit dans une petite capsule de porcelaine 3 à 4 grammes d'acide tartrique très pur que l'on a préalablement pulvérisé. On place cette capsule sur un petit fourneau dans lequel on a mis quatre ou cinq charbons; l'acide tartrique entre rapidement en fusion, puis en ébullition, se colore en jaune, devient visqueux, et finit par se transformer en une masse visqueuse, qui se boursoufle considérablement et forme dans la capsule une sorte de champignon.

Pour obtenir une quantité notable d'acide tartrique anhydre, on doit pousser l'action de la chaleur jusqu'à ce que la partie de l'acide qui se trouve en contact avec les parois de la capsule se trouve complétement carbonisée. Cette première partie de l'opération doit à peine durer trois ou quatre minutes; si l'acide tartrique restait plus longtemps soumis à l'action de la chaleur, on aurait un acide tartrique anhydre coloré en jaune, tandis qu'il doit être tout à fait blanc. Alors on détache la masse, on enlève avec soin les points qui ont été noircis, et on la traite par de l'eau qui dissout l'acide tartrélique non modifié, et laisse, sous forme spongieuse, l'acide tartrique anhydre. On lave cet acide à l'eau, puis à l'alcool, jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne soient plus acides, et on le dessèche dans le vide ou à l'étuve.

On peut, du reste, transformer complétement l'acide tartrique cristallisé en acide anhydre, en chauffant pendant plusieurs heures de l'acide tartrique cristallisé dans une étuve dont la température a été portée à 190°.

L'acide tartrique anhydre est amorphe et insoluble dans l'eau. Lorsqu'on l'abandonne au contact de l'eau ou de l'air humide, il s'hydrate en passant successivement par les états intermédiaires d'acide tartralique et d'acide tartrélique, et finit par reconstituer l'acide tartrique ordinaire $C^8H^4O^{10},2HO$.

Cette transformation est assez longue lorsqu'elle se fait à la température ordinaire ; elle est au contraire très rapide quand on fait intervenir l'influence de la chaleur. (FREMY.)

Les corps que nous venons d'examiner constituent la première phase de décomposition de l'acide tartrique ; les acides qu'elle comprend ne diffèrent, comme on le voit, de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau ; ils sont de plus caractérisés par la propriété de pouvoir régénérer l'acide tartrique dans leur contact avec l'eau, tandis que les acides dont il nous reste à parler, et qui forment la seconde période de décomposition, diffèrent de l'acide tartrique par de l'acide carbonique, et ne peuvent, dans aucun cas, reproduire l'acide tartrique.

Acide pyrotartrique liquide, ou acide pyruvique. $C^6H^3O^5,HO$. — L'acide pyruvique se présente avec l'aspect d'un liquide sirupeux, incristallisable, incolore ou jaunâtre ; sa saveur est à la fois acide et amère ; à froid il est inodore, à chaud il exhale une odeur légèrement acide.

Il est volatil et entre en ébullition à 165°, en se décomposant légèrement ; sa densité est égale à 1,288. (M. VOELCKEL.)

Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

A chaud, l'acide sulfurique le décompose ; l'acide azotique le transforme en acide oxalique ; il est sans action sur le chlorure de platine et réduit le chlorure d'or.

On obtient l'acide pyruvique en distillant de l'acide tartrique que l'on introduit par la tubulure E dans une cornue de verre B (*fig.* 61) placée

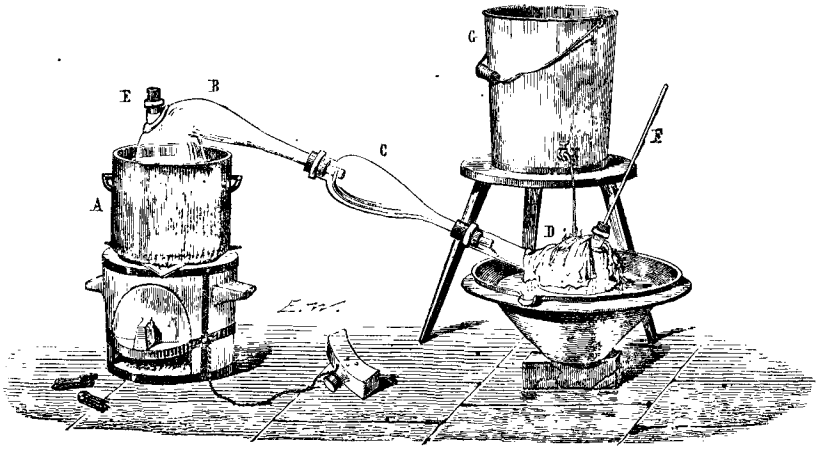


Fig. 61.

dans un bain d'huile A chauffé à 200° ; la cornue EB communique par une allonge C avec le récipient D muni d'un tube de sûreté F et rafraîchi par un filet d'eau qui découle du seau G. La liqueur acide qui se condense dans le récipient contient de l'acide acétique, de l'acide pyruvique,

de l'acide pyrotartrique et plusieurs produits pyrogénés. Pour en extraire l'acide pyruvique, on le distille au bain-marie : le produit distillé consiste principalement en acide pyruvique et en acide acétique. Pour séparer ces acides l'un de l'autre, on sature le liquide acide par le carbonate de plomb récemment préparé qu'on ajoute peu à peu jusqu'à ce qu'il n'y ait plus effervescence, puis on abandonne au repos pendant un jour, en agitant de temps en temps.

Le pyruvate de plomb est alors presque entièrement déposé sous forme d'une poudre grenue; on le recueille sur un filtre, on le lave avec un peu d'eau froide, on le met en suspension dans une petite quantité d'eau, puis on le décompose par l'acide sulfhydrique ; alors on filtre la liqueur acide qui ne renferme plus que l'acide pyruvique, et on la concentre en l'évaporant dans le vide sec. En rapprochant la formule de l'acide pyruvique $C^6H^3O^5$,HO de celle qui représente l'acide tartrique anhydre $C^8H^4O^{10}$, on voit que ce dernier acide a perdu 2 équivalents d'acide carbonique, pour se changer en acide pyruvique.

Les pyruvates ont pour formule générale : $MO,C^6H^3O^5$.

Les pyruvates obtenus à froid sont généralement cristallins; ceux qui ont été préparés à chaud sont gommeux.

Quelques sels cristallins sont transformés en sels gommeux par une simple élévation de température.

Plusieurs pyruvates se dissolvent dans l'eau ; ils sont à peine solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Lorsqu'on verse un sel de fer au minimum dans la dissolution d'un pyruvate, la liqueur se colore immédiatement en rouge. Cette réaction est caractéristique.

Pyruvate de potasse. — Le pyruvate de potasse, préparé à froid, se présente sous la forme de paillettes brillantes. Le sel obtenu à chaud offre l'aspect d'une masse gommeuse et déliquescente.

Pyruvate de protoxyde de fer. — Ce sel se présente sous la forme de grains cristallins couleur de chair, ou en une masse gommeuse d'un rouge foncé.

Pyruvate de plomb. — Ce sel est blanc; on peut l'obtenir à l'état cristallin.

Acide ménique. $C^{48}H^{19}O^{14}$,HO. — L'acide pyruvique se transforme par la distillation en une masse noire qui, entre autres produits, renferme un acide particulier nommé *acide ménique*.

L'acide ménique est brun ; il est presque insoluble dans l'eau et décompose les carbonates et les acétates alcalins.

Les ménates sont colorés en noir, et fort peu solubles dans l'eau.

Le *ménate d'argent* paraît avoir la formule suivante :

$$C^{48}H^{19}O^{14},AgO.$$

(Berzelius.)

Acide pyrotartrique. $C^{10}H^6O^6,2HO$. — Cet acide est un des produits de la distillation de l'acide tartrique ; il se forme aussi quand on distille le bitartrate de potasse. L'acide pyrotartrique solide diffère de l'acide pyruvique par de l'acide carbonique :

$$\underbrace{2(C^6H^3O^5,HO)}_{\text{Acide pyruvique.}} = \underbrace{C^{10}H^6O^6,2HO}_{\text{Acide pyrotartrique.}} + 2CO^2.$$

Cet acide cristallise en prismes obliques à base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales. Ces cristaux sont blancs, très acides, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; ils fondent à 110° et se volatilisent vers 150°.

Quand on distille l'acide tartrique avec de la mousse de platine, la production de l'acide pyrotartrique est plus facile, et se fait d'une manière plus nette que lorsqu'on opère la distillation de l'acide seul.

Pour préparer l'acide pyrotartrique, on introduit dans une cornue de verre un mélange à parties égales d'acide tartrique et de pierre ponce en poudre, et on le chauffe graduellement à feu nu ; la distillation s'effectue : il se dégage de l'acide carbonique de l'eau, de l'acide acétique, de l'acide pyrotartrique et une huile empyreumatique brune qui vient surnager le liquide et dont on le sépare en le filtrant sur un filtre mouillé. La liqueur filtrée est concentrée par l'évaporation au bain-marie ; par le refroidissement elle laisse déposer des grains cristallins jaunâtres d'acide pyrotartrique impur. Pour le purifier, on le dissout dans l'eau, on traite la solution par le charbon animal et l'on fait recristalliser ; ces opérations répétées un certain nombre de fois donnent de l'acide pyrotartrique pur. (MM. Millon et Reiset.)

100 parties d'acide tartrique donnent ainsi 7 parties environ d'acide pyrotartrique. (M. Arppe.)

L'acide pyrotartrique étant bibasique, les pyrotartrates neutres ont pour formule $(MO)^2,C^{10}H^6O^6$, les pyrotartrates acides $MO,HO,C^{10}H^6O^6$.

Pyrotartrate neutre de potasse. — Ce sel forme des cristaux feuilletés, très solubles dans l'eau et déliquescents.

Bipyrotartrate de potasse. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont inaltérables à l'air et très solubles dans l'eau. On les obtient de la manière suivante : après avoir saturé une dissolution d'acide pyrotartrique par du carbonate de potasse, on ajoute dans la liqueur une quantité d'acide égale à celle qui a été neutralisée, puis on abandonne le tout à l'évaporation spontanée.

Les *pyrotartrates de baryte et de strontiane* sont cristallins et solubles dans l'eau.

Le *pyrotartrate de fer* est de couleur rouge. Pour l'obtenir, on fait dissoudre du fer dans de l'acide pyrotartrique, puis on ajoute de l'eau ou de l'alcool dans la liqueur.

Acide pyrotartrique anhydre. $C^{10}H^6O^6$.— L'acide pyrotartrique anhydre est un liquide oléagineux, incolore, inodore à 20°, dont la saveur, douce

d'abord, devient ensuite âcre et acide, et qui est parfaitement neutre au papier de tournesol. La densité de l'acide pyrotartrique anhydre est supérieure à celle de l'eau. Lorsqu'on le chauffe, il prend à 40° une odeur de vinaigre, et entre en ébullition vers 230°.

L'acide pyrotartrique anhydre se dissout dans l'alcool; l'eau le précipite de cette dissolution et le convertit ensuite en acide pyrotartrique hydraté et cristallisé.

Les alcalis en dissolution transforment l'acide pyrotartrique anhydre en pyrotartrates alcalins hydratés.

Pour produire de l'acide pyrotartrique anhydre, on distille un mélange d'acide pyrotartrique ordinaire et d'acide phosphorique vitreux.

En résumé, l'acide tartrique, soumis à l'influence de la chaleur, subit les transformations suivantes :

A + 170°	Acide métatartrique.....	$C^8H^4O^{10},2HO$.
	Acide isotartrique.....	$C^8H^5O^{11},HO$.
A + 190°	Acide tartralique.....	$C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$.
A + 200°	Acide tartrélique.....	$C^8H^4O^{10},HO$.
	Acide tartrique anhydre....	$C^8H^4O^{10}$.
	Acide pyruvique.....	$C^6H^3O^5,HO$.
	Acide pyrotartrique.....	$C^{10}H^6O^6,2HO$.

ACIDE NITROTARTRIQUE.

L'acide nitrotartrique forme des cristaux soyeux qui sont enchevêtrés les uns dans les autres. Il est très peu stable, et se décompose spontanément à l'air en dégageant des vapeurs blanches d'acide azotique.

Pour le préparer, on dissout de l'acide tartrique en poudre dans de l'acide azotique monohydraté, puis on ajoute dans la liqueur un égal volume d'acide sulfurique. Il se précipite aussitôt une masse blanche ressemblant à de l'empois d'amidon : c'est de l'acide nitrotartrique impur.

Ce produit est placé sur des plaques de porcelaine dégourdie, qui absorbent l'acide sulfurique dont il est imprégné. On le fait ensuite dissoudre dans l'eau tiède et cristalliser en refroidissant la liqueur à 0°. Les cristaux, pressés dans un entonnoir, abandonnent une assez grande quantité d'eau mère; on achève de les dessécher en les exprimant dans du papier buvard.

Acide tartronique. $C^6H^4O^{10}$. — La dissolution d'acide nitrotartrique se décompose à quelques degrés au-dessus de zéro, et dégage pendant plusieurs jours de l'acide carbonique et du bi-oxyde d'azote. Si, lorsque cette action s'est arrêtée, on chauffe la liqueur à 40° ou 50°, il se pro-

duit une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique pur, et l'acide nitrotartrique se transforme en acide oxalique. Mais si l'on a le soin, en chauffant, de ne pas dépasser la température de 30°, la liqueur laisse à peine dégager quelques bulles de gaz, et donne un acide nouveau, l'*acide tartronique*, qui a pour formule : $C^6H^4O^{10}$.

L'acide tartronique forme des prismes volumineux, qui tantôt restent transparents à l'air, tantôt deviennent opaques et prennent une texture fibreuse. Ces cristaux fondent à 175°, dégagent des produits gazeux, et laissent un résidu amorphe et peu soluble dans l'eau (*glycollide*, $C^4H^2O^4$).

Si on les soumet à une distillation rapide, ils produisent un nouvel acide cristallin, peu volatil et à peine soluble dans l'eau.

La dissolution aqueuse de l'acide tartronique n'est pas altérée par l'ébullition. Elle ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chlorure de baryum, de strontium et de fer, de sulfate de magnésie ou de cuivre ; mais elle forme un précipité dans les azotates de plomb, d'argent ou de mercure, et dans les acétates de baryte, de chaux ou de cuivre.

L'acide tartronique forme avec l'ammoniaque : 1° un sel neutre dont la dissolution précipite les chlorures de baryum et de strontium ; 2° un sel acide qui cristallise en prismes.

Le sel d'argent présente la composition suivante : $(AgO)^2,C^6H^2O^8$.

(M. Dessaignes.)

ACIDE CHLOROMALÉIQUE. $C^8H^3ClO^8$.

Lorsqu'on chauffe, dans une cornue de verre, un mélange de 5 parties de perchlorure de phosphore et 1 partie d'acide tartrique, une réaction s'établit immédiatement, de l'acide chlorhydrique se dégage, et la matière se fluidifie. Dès que la réaction cesse, on élève la température jusqu'à 120°, en faisant arriver dans la cornue un courant d'air sec pour expulser l'oxychlorure de phosphore produit. Le résidu, repris par l'éther, donne une dissolution qui, par l'évaporation, laisse un liquide d'apparence huileuse. Ce composé attaque vivement les divers alcools en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il réagit énergiquement sur une dissolution d'ammoniaque concentrée en donnant naissance à du chlorhydrate d'ammoniaque et à une substance cristalline soluble dans l'alcool et dans l'eau. L'aniline se comporte d'une manière analogue. Lorsqu'on verse cette substance dans l'eau goutte à goutte, elle tombe au fond, présentant l'aspect d'une huile, puis s'y dissout graduellement ; en évaporant le liquide, on obtient une masse blanche constituant un nouvel acide qui a été désigné sous le nom d'*acide chloromaléique*.

L'acide chloromaléique est une masse blanche qui paraît amorphe, mais dans laquelle on distingue, à l'aide de la loupe, de petits cristaux prismatiques. Il se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'eau.

C'est un acide bibasique dont la composition est représentée par la formule $C^8H^3ClO^8$, ainsi que l'établissent les analyses de plusieurs sels.

Le *bichloromaléate de potasse* forme un précipité cristallin qu'on peut obtenir parfaitement à l'aide de deux ou trois cristallisations. Sa composition est exprimée par la formule KO,HO,C^8HClO^8. Il possède une solubilité notablement plus forte que celle du bitartrate de potasse.

Le *chloromaléate de potasse* est un sel cristallisé plus soluble que le précédent.

Le *chloromaléate d'argent* s'obtient par double décomposition en versant une dissolution d'azotate d'argent dans la dissolution du sel précédent. Il se présente sous la forme d'une substance blanche, amorphe, dont la composition est représentée par la formule $(AgO)^2C^8HClO^8$.

Le perchlorure de phosphore, en réagissant sur l'acide tartrique, semble donc produire un radical chloré, le *chlorure de chloromaléile*, qui, par sa réaction sur l'eau, donnerait naissance à l'acide chloromaléique :

$$\underbrace{C^8HClO^4,Cl^2}_{\text{Chlorure de chloromaléile.}} + 4HO = \underbrace{C^8H^3ClO^8}_{\text{Acide chloromaléique.}} + 2HCl.$$

La réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide tartrique peut se formuler de la manière suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^2O^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^8}_{\text{Acide tartrique cristallisé.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^8HO^4\\H^3\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Acide tartrique anhydre.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8HO^4\\H^3\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Acide tartrique anhydre.}} + 3PhCl^5 = 3PhCl^3O^2 + 3HCl + \underbrace{C^8HClO^4Cl^2}_{\text{Chlorure de chloromaléile.}}.$$

D'après cette manière de formuler cette réaction, l'acide tartrique anhydre renfermerait un radical contenant un équivalent d'hydrogène de moins que l'acide hydraté. (MM. PERKIN et DUPPA.)

TARTRAMIDE. $C^8H^8Az^2O^8$.

C^8	600,00		32,43
H^8	100,00		5,40
Az^2	350,00		18,91
O^8	800,00		43,26
	1850,00		100,00

La tartramide est cristallisable. Les cristaux qui ont pris naissance dans une liqueur légèrement ammoniacale offrent des facettes hémiédriques;

mais ceux qui se sont formés dans une dissolution aqueuse pure sont rarement hémiédriques.

La tartramide agit sur le plan de polarisation des rayons lumineux.

La tartramide droite et la tartramide gauche s'unissent toutes deux à la malamide active, et forment des combinaisons qui ne diffèrent entre elles que par leur forme cristalline et leur solubilité.

Pour produire la tartramide, on fait agir l'ammoniaque sur l'éther tartrique. (M. DEMONDÉSIR.)

ACIDE TARTRAMIQUE. $C^8H^7AzO^{10}$.

C^8	600,00		32,21
H^7	87,50		4,69
Az	175,00		9,39
O^{10}	1000,00		53,71
	1862,50		100,00

L'acide tartramique s'obtient en décomposant par les alcalis l'éther tartramique, qui se produit quand on traite l'éther tartrique par l'alcool ammoniacal.

Tartramate d'ammoniaque. — Le tartramate d'ammoniaque est liquide, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa dissolution aqueuse.

Le tartramate d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, perd de l'eau et se transforme en une masse solide et cristalline.

La dissolution de tartramate d'ammoniaque ne trouble pas le chlorure de calcium, mais on obtient un précipité en ajoutant de l'alcool dans le mélange de ces deux sels.

Pour produire le tartramate d'ammoniaque, on soumet de l'acide tartrique anhydre, arrosé d'alcool, à l'influence d'un courant de gaz ammoniac sec; on obtient ainsi un mélange liquide qui se sépare en deux couches distinctes. Le tartramate d'ammoniaque se trouve dans la couche inférieure. (M. DEMONDÉSIR.)

BIPYROTARTRAMIDE. $C^{10}H^7AzO^4$.

C^{10}	750,00		53,09
H^7	87,50		6,19
O^4	400,00		28,31
Az	175,00		12,41
	1412,50		100,00

Cette substance, connue également sous le nom de *pyrotartrimide*, cristallise en petites aiguilles ou en tables hexagonales. Elle est anhydre,

soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. Lorsqu'on la chauffe, elle fond à 66°, émet de légères vapeurs vers 100°, et bout à 280°, en subissant une altération partielle.

La bipyrotartramide forme avec l'oxyde de plomb un composé alcalin, d'un aspect gommeux, et qui renferme 67,73 pour 100 d'oxyde de plomb.

Pour obtenir la bipyrotartramide, on distille avec soin le bipyrotartrate d'ammoniaque; le produit de cette opération est exprimé fortement et soumis à la cristallisation. (M. ARPPE.)

PYROTARTRANILE. $C^{22}H^{11}AzO^4$.

Ce corps, appelé quelquefois *phénylpyrotartrimide*, se présente sous forme d'un précipité composé d'aiguilles microscopiques. Soumis à l'action de la chaleur, il entre en fusion à 98°; à 140°, il se sublime, mais il n'entre en ébullition que vers 300°, et se décompose alors partiellement.

Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther.

Traité par une dissolution de potasse, il se transforme en acide pyrotartranilique. La potasse solide le décompose en pyrotartrate de potasse et en aniline.

L'acide azotique le convertit en pyrotartronitranile.

On l'obtient en chauffant à 110°, pendant quinze minutes environ, un mélange d'acide pyrotartrique et d'aniline. Le produit brun ainsi obtenu est repris par l'eau bouillante, et la solution, décolorée par le charbon animal, laisse déposer la pyrotartranile en se refroidissant.

(M. ARPPE.)

ACIDE PYROTARTRANILIQUE. $C^{32}H^{13}AzO^6$.

L'acide pyrotartranilique, ou *phénylpyrotartramique*, cristallise en prismes rectangulaires brillants et volumineux. Soumis à l'action de la chaleur, à 147°, il entre en fusion, puis perd de l'eau et se transforme en pyrotartranile.

L'acide pyrotartranilique est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il rougit le tournesol et décompose les carbonates. Chauffé avec une dissolution de potasse, il se décompose.

Les pyrotartranilates alcalins et terreux sont solubles dans l'eau et cristallisables. On peut obtenir le pyrotartranilate d'ammoniaque en faisant bouillir la pyrotartranile avec de l'ammoniaque.

Le pyrotartranilate de plomb, $PbO,C^{22}H^{12}AzO^5$, est insoluble dans l'eau froide. On peut l'obtenir par double décomposition; au moment de la précipitation, il est amorphe, mais il devient grenu et cristallin, si on l'abandonne à lui-même.

Comme nous l'avons vu, on peut obtenir l'acide pyrotartranilique en

faisant agir les alcalis sur la pyrotartranile ; mais on l'obtient plus facilement en versant goutte à goutte de l'aniline dans de l'acide pyrotartrique anhydre. Bientôt le tout se prend en une masse cristalline qu'on fait redissoudre dans l'alcool bouillant ; par le refroidissement, l'acide pyrotartranilique se dépose sous forme de beaux cristaux. (M. ARPPE.)

PYROTARTRONITRANILE. $C^{22}H^{10}(AzO^4)AzO^4$.

Cette substance, désignée également sous le nom de *nitrophényl-pyrotartramide*, cristallise en longues aiguilles groupées en sphères. A la température de 155°, elle entre en fusion, puis se volatilise si l'on continue à chauffer graduellement.

Elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, mais elle est presque insoluble dans l'eau.

L'ammoniaque la transforme à chaud en pyrotartranilate d'ammoniaque.

Si l'on fait bouillir pendant longtemps la pyrotartronitraline avec une solution de carbonate de soude, on la décompose en pyrotartrate de soude et en nitraniline.

On l'obtient en traitant la pyrotartranile par l'acide azotique fumant. Quand elle est dissoute, on ajoute de l'eau qui en précipite la pyrotartronitranile sous forme de gouttelettes oléagineuses qui se solidifient après un certain temps. Pour la purifier, on la fait dissoudre dans l'alcool bouillant et l'on abandonne la solution au refroidissement. (M. ARPPE.)

ACIDE PYROTARTRONITRANILIQUE. $C^{22}H^{12}(AzO^4)AzO^6$.

L'acide pyrotartronitranilique, ou *nitrophénylpyrotartramique*, cristallise en petits rhombes microscopiques. Il entre en fusion à 150° environ. L'eau n'en dissout qu'une très petite quantité, mais l'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Il constitue un acide très faible ; ses sels sont peu stables.

On l'obtient en faisant bouillir la pyrotartronitranile avec une dissolution étendue de carbonate de soude. Il se produit ainsi du pyrotartronitranilate de soude et de la nitraniline qui se dissout dans la liqueur bouillante ; par le refroidissement, elle cristallise ; on décante et dans l'eau mère on verse de l'acide azotique qui précipite l'acide pyrotartronitranilique de son sel de soude. Il ne reste qu'à le purifier par quelques cristallisations. (M. ARPPE.)

ACIDE PARATARTRIQUE. $C^8H^4O^{10},2HO$.

HISTORIQUE. — Cet acide a été découvert par M. Kestner, de Thann, qui lui avait donné le nom d'*acide thannique ;* ce nom fut remplacé par celui d'*acide paratartrique* ou *racémique,* lorsque Gay-Lussac et Berzelius eurent prouvé que l'acide thannique est isomérique avec l'acide tartrique.

Des recherches, que l'on doit à MM. Biot et Pasteur, ont donné à l'acide paratartrique une importance théorique considérable.

PROPRIÉTÉS. — L'acide paratartrique est une combinaison des deux acides tartriques droit et gauche. L'acide paratartrique, comparé à l'acide tartrique, présente dans l'ensemble de ses propriétés des analogies très remarquables. Ces deux acides ont en effet la même composition ; ils sont tous les deux bibasiques, forment chacun deux séries de sels, des émétiques, et subissent, quand on les chauffe, une suite de décompositions du même genre.

Lorsqu'on soumet l'acide paratartrique à l'action de la chaleur, il perd successivement son eau de cristallisation, et produit une série de nouveaux acides qui, dans leur contact avec l'eau, régénèrent l'acide paratartrique cristallisé. Le premier acide a pour formule $C^8H^4O^{10},1\frac{1}{2}HO$. On l'a nommé *acide paratartralique ;* il se décompose sous l'influence de la chaleur en *acide paratartrélique,* qui a pour composition $C^8H^4O^{10},HO$. Cet acide peut perdre encore un équivalent d'eau et donner l'*acide paratartrique anhydre* $C^8H^4O^{10}$. (FREMY.)

Les acides paratartralique, paratartrélique et paratartrique anhydre présentent la plus grande analogie avec les acides tartralique, tartrélique et tartrique anhydre ; seulement les premiers, mis en présence de l'eau, régénèrent l'acide paratartrique, tandis que les seconds reproduisent l'acide tartrique.

L'acide paratartrique, soumis à la distillation, forme un acide pyrogéné liquide qui a pour composition $C^6H^3O^5,HO$, et qui paraît être le même que l'acide pyrogéné liquide produit par l'acide tartrique. Il donne, en outre, de l'acide pyrotartrique identique avec celui que fournit, dans les mêmes circonstances, l'acide tartrique.

L'acide paratartrique forme des prismes obliques à base rhomboïdale, qui ne sont pas hémiédriques et n'ont aucune action sur la lumière polarisée. Ces cristaux sont efflorescents à l'air ; ils contiennent 2 équivalents d'eau : un de ces équivalents peut se dégager à la température de 100°. Ils sont solubles dans l'eau et forment une dissolution qui précipite l'azotate de chaux et le chlorure de calcium.

L'acide paratartrique diffère donc de l'acide tartrique par sa forme cristalline, par l'absence de toute action sur la lumière polarisée, par sa plus grande solubilité dans l'eau, par le précipité qu'il forme dans les sels de chaux.

L'acide racémique subit, comme l'acide tartrique droit, la fermenta-

tion tartrique; mais les phénomènes ne se passent pas comme pour l'acide tartrique droit. Après quelques jours de fermentation, le liquide, primitivement inactif, possède un pouvoir à gauche sensible, et ce pouvoir augmente progressivement à mesure que la fermentation se continue, et, lorsqu'elle est terminée, l'acide tartrique droit a complétement disparu de la liqueur : il ne reste que de l'acide tartrique gauche. Le genre de dissymétrie propre à l'arrangement moléculaire de l'acide tartrique gauche est probablement la cause de la non-fermentation de cet acide dans les conditions où l'acide inverse est détruit. (M. PASTEUR,)

ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION. — L'acide paratartrique se trouve combiné avec la potasse dans la crème de tartre des raisins des Vosges. Il n'y existe qu'en proportion très faible.

Pour l'extraire, on sature le mélange de bitartrate et de biparatartrate de potasse par du carbonate de soude, qui forme, avec l'acide tartrique, du tartrate double de potasse et de soude (sel de Seignette). Ce sel peut être séparé par des cristallisations, tandis que l'acide paratartrique reste dans les eaux mères à l'état de sel double de potasse et de soude. On précipite ce sel par du chlorure de calcium. Le paratartrate de chaux insoluble est décomposé par l'acide sulfurique. La liqueur abandonne, par l'évaporation, de beaux cristaux d'acide paratartrique.

On obtient de l'acide paratartrique cristallisé, en mélangeant des dissolutions d'acide tartrique droit et d'acide tartrique gauche. (M. PASTEUR.)

L'acide paratartrique se produit encore, par l'action de la chaleur, sur l'éther tartrique ou sur les tartrates de quinine et de cinchonine.

Pour préparer l'acide paratartrique au moyen du tartrate de cinchonine, on soumet ce sel, pendant six heures environ, à l'influence d'une température de 170°. Il noircit d'abord, s'altère lentement ensuite, et une partie de l'acide tartrique qu'il renferme se transforme en acide paratartrique. On traite alors la masse par de l'eau bouillante; la liqueur est filtrée, et lorsqu'elle est refroidie, on y verse du chlorure de calcium, qui précipite immédiatement l'acide paratartrique à l'état de paratartrate de chaux. Ce sel est ensuite décomposé par l'acide sulfurique.

PARATARTRATES.

Les paratartrates ont une grande analogie avec les tartrates; ils sont représentés par les mêmes formules :

$(MO)^2,C^8H^4O^{10}$, paratartrates neutres ;
$MO,HO,C^8H^4O^{10}$, paratartrates acides ;

mais les paratartrates cristallisés ne sont pas hémiédriques et n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

La dissolution des paratartrates précipite le sulfate de chaux. Cette propriété, qui démontre la grande insolubilité du paratartrate de chaux, permet de distinguer les paratartrates des tartrates : ces derniers, en effet, ne produisent aucun trouble dans le sulfate de chaux.

Quand on verse du chlorure de calcium dans la dissolution d'un paratartrate, on obtient un précipité blanc de paratartrate de chaux. Ce sel se dissout dans l'acide chlorhydrique et se précipite dès qu'on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur. Si l'on répète la même expérience avec un tartrate, l'addition de l'ammoniaque dans la liqueur chlorhydrique ne produit pas immédiatement de précipité, et le tartrate de chaux ne se dépose que longtemps après, à l'état cristallin.

Paratartrate neutre de potasse. $(KO)^2,C^8H^4O^{10},4HO$. — Le paratartrate de potasse se présente sous la forme de tables hexagonales.

Ce sel perd à 100° son eau de cristallisation ; il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on verse de l'acide paratartrique ou un acide minéral dans une dissolution de paratartrate de potasse, il se produit un précipité de biparatartrate de potasse.

Pour obtenir le paratartrate de potasse, on neutralise une dissolution d'acide paratartrique par le carbonate de potasse, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Biparatartrate de potasse. $KO,HO,C^8H^4O^{10}$. — Les cristaux de ce sel sont peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et assez solubles dans les acides minéraux.

Le biparatartrate de potasse se prépare de la manière suivante : On dissout séparément dans de l'eau des poids égaux d'acide paratartrique ; une de ces dissolutions est saturée par de la potasse, puis mélangée à la liqueur qui avait été mise en réserve.

Paratartrate de potasse et d'ammoniaque. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes rhomboïdaux. (M. PASTEUR.)

Paratartrate de soude. $(NaO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel forme des cristaux prismatiques anhydres, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Biparatartrate de soude. $NaO,HO,C^8H^4O^{10},2HO$. — Le biparatartrate de soude se présente sous la forme de prismes dont les pans sont striés. Ces cristaux ont une saveur agréable, ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et perdent à 100° toute leur eau de cristallisation.

Pour obtenir le biparatartrate de soude, on fait dissoudre dans une petite quantité d'eau des équivalents égaux d'acide paratartrique et de paratartrate neutre de soude, puis on verse de l'alcool dans la liqueur. Le précipité qui se forme est mis ensuite en dissolution dans l'eau bouillante; il cristallise par le refroidissement.

Paratartrate de soude et d'ammoniaque. — Le paratartrate de soude et d'ammoniaque ne peut exister qu'en dissolution dans l'eau : si l'on cherche à faire cristalliser ce sel, il se dédouble en tartrate droit et en tartrate gauche de soude et d'ammoniaque.

Paratartrate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel forme des cristaux prismatiques qui perdent leur transparence à l'air en dégageant de l'ammoniaque. Ils sont très solubles dans l'eau et presque insolubles dans l'alcool.

Pour obtenir le paratartrate d'ammoniaque, on neutralise une dissolution d'acide paratartrique par de l'ammoniaque, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Biparatartrate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^4O^{10}$. — Ce sel cristallise sous la forme de tables ou de prismes monocliniques.

On le prépare comme le biparatartrate de potasse.

Paratartrate de baryte. $(BaO)^2,C^8H^4O^{10},5HO$. — Le paratartrate de baryte se présente sous la forme d'une poudre cristalline. Ce sel perd son eau de cristallisation vers 200°; il est insoluble dans la potasse, dans l'acide acétique, à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique.

Le paratartrate de baryte s'obtient en versant une dissolution d'acide paratartrique dans de l'eau de baryte. Il se forme d'abord un précipité blanc, floconneux, qui se dissout dans un excès d'acide; mais la liqueur se trouble bientôt après et laisse déposer des cristaux de paratartrate de baryte.

Paratartrate de strontiane. $(StO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — Le paratartrate de strontiane est insoluble dans l'acide acétique, très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, et assez soluble dans l'acide chlorhydrique.

Ce sel s'obtient sous la forme d'un précipité blanc, amorphe, quand on verse une dissolution d'acide paratartrique dans de l'eau de strontiane.

Le paratartrate de strontiane cristallisé se produit lorsqu'on mélange des dissolutions de chlorure de strontium et de paratartrate de potasse.

Paratartrate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. — Le paratartrate de chaux est tantôt amorphe, tantôt cristallin. Ce sel perd son eau de cristallisation à 100°; il est insoluble dans l'acide acétique, à peine soluble dans l'eau froide, et assez soluble dans l'acide chlorhydrique.

Pour le préparer, on verse une dissolution d'acide paratartrique dans de l'eau de chaux; il se précipite aussitôt des flocons blancs de paratartrate de chaux, qui se dissolvent dans un excès d'acide; mais la liqueur se trouble bientôt après et laisse déposer de fines aiguilles de paratartrate de chaux.

Le paratartrate de chaux cristallisé est insoluble dans l'acide paratartrique.

Paratartrate de magnésie. $(MgO)^2,C^8H^4O^{10},10HO$. — Le paratartrate de magnésie cristallise sous la forme de prismes droits rhomboïdaux. Ces cristaux s'effleurissent à l'air ; ils perdent à 100° 8 équivalents d'eau de cristallisation, et ne laissent dégager les deux derniers équivalents qu'à 200°. Ils sont solubles dans l'eau, dans l'acide paratartrique, et insolubles dans l'alcool.

Le paratartrate de magnésie s'obtient en traitant à chaud le carbonate de magnésie dans l'acide paratartrique, et en laissant refroidir lentement la liqueur.

Si la température s'abaissait brusquement, ou bien si la liqueur était soumise à une évaporation prolongée, le paratartrate de magnésie se déposerait à l'état pulvérulent.

Le carbonate de magnésie se dissout dans les biparatartrates alcalins, et forme des sels doubles incristallisables.

Paratartrate de manganèse. $(MnO)^2,C^8H^4O^{10},2HO$. — Ce sel forme de petits cristaux d'un blanc jaunâtre. Il est inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau, très soluble dans les acides et dans les alcalis. On peut le chauffer à 100° sans lui faire abandonner son eau de cristallisation.

Le paratartrate de manganèse se prépare en faisant agir l'acide paratartrique sur l'acétate de manganèse.

Paratartrate de peroxyde de fer. — Le paratartrate de peroxyde de fer est une masse amorphe de couleur brune. Ce sel est soluble dans l'eau, et n'est pas précipité de sa dissolution par les alcalis.

Pour l'obtenir, on dissout du peroxyde de fer hydraté dans de l'acide paratartrique. La liqueur est filtrée pour séparer un sous-sel qui s'est formé en même temps ; on la soumet ensuite à l'évaporation.

Le paratartrate de peroxyde de fer se combine avec la potasse, et forme un sel double grenu, d'un bleu foncé. Ce sel est déliquescent à l'air et soluble dans l'acide paratartrique.

Paratartrate de chrôme. — Ce sel est cristallin, de couleur violette, et soluble dans l'eau.

On l'obtient en traitant l'oxyde de chrôme hydraté par l'acide paratartrique.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de paratartrate de chrôme, il se précipite un sous-sel violet. Ce sous-sel noircit en se desséchant ; il est insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout facilement dans une eau additionnée d'acide paratartrique.

Le paratartrate de chrôme forme avec la potasse un sel double, amorphe, d'un violet très foncé.

Paratartrate de zinc. — On obtient le paratartrate de zinc sous la forme d'aiguilles incolores, en faisant dissoudre du zinc dans de l'acide paratartrique.

Lorsqu'on mélange des dissolutions d'acide paratartrique et d'acétate de zinc, il se produit un précipité gélatineux, blanc, de paratartrate de zinc, qui est très peu soluble dans l'eau et difficile à dessécher.

Paratartrate de cobalt. — Ce sel est cristallin et d'un rouge pâle. Il se dissout à peine dans l'eau pure, mais il est assez soluble dans une eau qui contient de l'acide paratartrique et dans une dissolution aqueuse de potasse caustique. Le paratartrate de cobalt, en se dissolvant dans la potasse, colore la liqueur en violet. Cette liqueur n'est pas altérée par l'ébullition, et quand on l'étend d'eau, elle dépose une poudre d'un bleu sale.

Pour obtenir le paratartrate de cobalt, on dissout du protoxyde de cobalt nouvellement préparé dans de l'acide paratartrique, et l'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Paratartrate de nickel. $(NiO)^2,C^8H^4O^{10},10HO$. — Le paratartrate de nickel forme des aiguilles vertes, qui s'effleurissent lentement à l'air. Ce sel est à peine soluble dans l'eau; il se dissout mieux dans une eau contenant de l'acide paratartrique, dans la potasse caustique et dans le carbonate de soude.

Le paratartrate de nickel se prépare de la manière suivante : on ajoute de l'acide paratartrique dans une dissolution d'acétate de nickel, et l'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Paratartrate d'étain. — Le paratartrate d'étain forme des cristaux qui sont très solubles dans l'eau.

Paratartrate de plomb. $(PbO)^2,C^8H^4O^{10}$ (à 100°). — Ce sel se présente sous la forme de grains cristallins ou d'aiguilles brillantes. Il est soluble dans une dissolution bouillante d'acide paratartrique.

Pour obtenir le paratartrate de plomb, on verse goutte à goutte une dissolution d'acide paratartrique dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb. Chaque goutte d'acide produit un précipité blanc, qui disparaît presque aussitôt; mais à mesure qu'on ajoute de l'acide, ce précipité se dissout moins facilement et finit par devenir persistant. On abandonne alors la liqueur à elle-même; le paratartrate de plomb cristallise par le refroidissement.

Paratartrate d'antimoine. — Ce sel a beaucoup d'analogie avec le tartrate d'antimoine.

Paratartrate d'antimoine et de potasse. $Sb^2O^3,KO,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel a la même composition que l'émétique. Il cristallise sous la forme de prismes rhomboïdaux terminés par les facettes d'un octaèdre surbaissé. Ces cristaux, desséchés à 100°, laissent encore dégager 5 pour 100 d'eau environ à 260°.

Pour obtenir le paratartrate d'antimoine et de potasse, on fait bouillir une dissolution de biparatartrate de potasse dans laquelle on a ajouté

de l'oxyde d'antimoine. La liqueur est filtrée, puis abandonnée à elle-même. Le paratartrate d'antimoine et de potasse cristallise par le refroidissement.

Combinaisons de l'acide borique avec les biparatartrates alcalins.

Paratartroborate de potasse. — Ce sel présente l'aspect d'une masse blanche, dont la texture paraît être cristalline, qui est friable, rougit le tournesol, et se dissout facilement dans l'eau.

On l'obtient en faisant dissoudre dans de l'eau 1 partie d'acide borique avec 2 parties de biparatartrate de potasse, et en évaporant la liqueur au bain-marie.

Le borax forme, avec les biparatartrates de potasse ou de soude, des composés déliquescents. (M. FRÉSÉNIUS.)

Combinaisons de l'acide arsénieux avec les biparatartrates alcalins.

Paratartro-arsénite de potasse. $KO,AsO^3,C^8H^4O^{10},3HO$. — Ce sel forme des cristaux dont l'éclat rappelle celui de la nacre. Lorsqu'on le chauffe, il perd 4 pour 100 d'eau environ à 100°, devient anhydre à 170°, et commence à se décomposer vers 255°. Le sel anhydre se dissout sans altération dans l'eau bouillante; mais il se décompose dès qu'on évapore la liqueur.

Le paratartro-arsénite de potasse se prépare de la manière suivante : On traite une dissolution chaude de paratartrate neutre de potasse, d'abord par de l'acide arsénieux, ensuite par de l'acide paratartrique, et l'on répète ces opérations jusqu'à ce que le paratartro-arsénite de potasse se soit produit en quantité suffisante et en présence d'un grand excès de biparatartrate de potasse. On évapore ensuite la liqueur, qui dépose séparément le sel double et l'excès de biparatartrate de potasse.

Paratartro-arsénite de soude. $NaO,AsO^3,C^8H^4O^{10},5HO$. — Le paratartro-arsénite de soude forme des cristaux volumineux d'un éclat nacré. Ce sel perd 4 équivalents d'eau de cristallisation à 100°. Le cinquième équivalent ne se dégage qu'à 130°. Il est assez soluble dans l'eau.

On le prépare comme le sel précédent.

Paratartro-arsénite d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),AsO^3,C^8H^4O^{10},HO$. — Ce sel forme de petits cristaux efflorescents à l'air et solubles dans l'eau.

Quand on évapore une dissolution de paratartro-arsénite d'ammoniaque, ce sel se décompose en acide arsénieux et en biparatartrate d'ammoniaque.

Le paratartro-arsénite d'ammoniaque s'obtient comme les deux paratartrates doubles précédents. (M. WERTHER.)

Paratartrate de protoxyde de cuivre. — Le paratartrate de protoxyde de cuivre forme des prismes rhomboïdaux incolores. Ce sel s'oxyde

à l'air et se convertit en un paratartrate basique de peroxyde de cuivre, Il est soluble dans l'eau, et surtout dans l'eau chaude.

Pour obtenir le paratartrate de protoxyde de cuivre, on fait digérer pendant quelque temps, dans un flacon bien fermé, du protoxyde de cuivre avec de l'acide paratartrique.

Paratartrate de bi-oxyde de cuivre. — Un sel d'un vert pâle et cristallisé en tables s'obtient quand on abandonne à lui-même un mélange fait à chaud de dissolutions concentrées d'acide paratartrique et de sulfate de cuivre.

Un paratartrate de cuivre $(CuO)^2,C^8H^4O^{10},4HO$, d'un bleu pâle et cristallisé en aiguilles, se dépose quand on verse de l'acide paratartrique dans une dissolution étendue d'acétate de cuivre. Ce paratartrate de cuivre perd à 100° son eau de cristallisation ; il est à peine soluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. La dissolution chlorhydrique de paratartrate de cuivre prend une teinte d'un beau bleu quand on y verse de la potasse, et ne se décolore pas par l'ébullition.

Les paratartrates alcalins forment un précipité vert dans les sels de cuivre.

Le paratartrate de cuivre est soluble dans la soude caustique.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution étendue de paratartrate de cuivre dans de la soude caustique, il se précipite un sel bleu cristallisé en octaèdres. Si la dissolution de paratartrate de cuivre dans la soude caustique est saturée, l'addition de l'alcool détermine la précipitation de cristaux aciculaires d'un bleu foncé, qui s'attachent aux parois du vase pendant que le fond se recouvre de tables d'un bleu clair. Malgré les différences d'aspect qu'ils présentent, ces cristaux ont la même composition ; ils contiennent $(NaO)^2,(CuO)^2,C^8H^4O^{10},8HO$. Ils sont solubles dans l'eau, et déposent de l'oxyde de cuivre sous l'influence des dissolutions alcalines bouillantes.

Le paratartrate de cuivre se dissout à chaud dans une dissolution de carbonate de soude.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution de paratartrate de cuivre dans le carbonate de soude, on obtient un précipité bleu qui paraît être un paratartrate basique de cuivre et de soude.

Paratartrate d'argent. $(AgO)^2,C^8H^4O^{10}$. — Le paratartrate d'argent forme des paillettes brillantes. Ce sel est moins soluble dans l'eau que le tartrate d'argent ; il se dissout dans l'ammoniaque caustique.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution bouillante de biparatartrate de potasse dans une dissolution chaude d'azotate d'argent, jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse de se redissoudre. Le paratartrate d'argent se dépose par le refroidissement.

Paratartrate de mercure. — Ce sel est le précipité blanc que l'on

produit en mélangeant des dissolutions d'acide paratartrique et d'azotate de protoxyde de mercure.

Le paratartrate de mercure se colore promptement à l'air ; il est insoluble dans l'eau et dans l'acide paratartrique.

PARATARTRAMIDE.

Cette amide est cristalline ; elle s'obtient à l'état anhydre et à l'état hydraté en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther paratartrique. La forme cristalline de la paratartramide dérive d'un prisme monoclinique.

ACIDE TARTRIQUE INACTIF.

L'acide tartrique inactif cristallise avec facilité ; il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée et ne se dédouble pas, comme l'acide paratartrique, en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche.

L'acide tartrique inactif se produit en même temps que l'acide paratartrique dans l'action de la chaleur sur le tartrate de cinchonine. Si l'on traite par de l'eau bouillante la masse noire qui résulte de l'altération du tartrate de cinchonine, et qu'après avoir filtré la dissolution, on y verse du chlorure de calcium, on obtient immédiatement un précipité de paratartrate de chaux (voy. ACIDE PARATARTRIQUE) ; ce sel étant séparé par la filtration, la liqueur laisse déposer, dans l'espace de vingt-quatre heures, des cristaux de tartrate de chaux inactif, desquels on extrait facilement l'acide tartrique inactif.

L'acide tartrique inactif se forme aussi quand on expose, pendant quelques heures, du paratartrate de cinchonine à l'influence d'une température de 170°.

Les tartrates inactifs sont cristallins. (M. PASTEUR.)

ACIDE TARTRIQUE ARTIFICIEL.

L'acide tartrique a été obtenu artificiellement par M. Liebig en neutralisant à demi, par la potasse, les eaux mères provenant de la préparation de l'acide mucique au moyen du sucre de lait et de l'acide azotique, et en abandonnant la liqueur au repos. Le liquide se prend en une masse blanche, cristalline, composée de tartrate acide de potasse exempt de saccharate.

Cependant, dans la réaction de l'acide azotique sur le sucre de lait, indépendamment de l'acide mucique et de l'acide tartrique, il se forme de l'acide saccharique et de l'acide oxalique. L'eau mère dans laquelle a cristallisé l'acide tartrique laisse déposer, par un repos prolongé, des cristaux déliés de saccharate de potasse. L'acide saccharique est contenu en plus grande quantité dans la liqueur au moment où l'acide mucique s'en est séparé. Il est donc nécessaire, pour préparer l'acide tartrique, de faire bouillir préalablement la liqueur, en y ajoutant continuellement

de petites quantités d'acide azotique, avant de la neutraliser avec la potasse, parce que l'acide saccharique est détruit par une longue ébullition avec l'acide azotique incessamment ajouté, et, à mesure qu'il diminue, c'est l'acide tartrique qui augmente dans le liquide en ébullition.

Lorsqu'on neutralise par la soude le sel acide de potasse, on obtient par une évaporation lente les cristaux si caractéristiques du sel de Seignette. En faisant digérer le sel de potasse acide avec de l'oxyde d'antimoine, on obtient des cristaux bien formés d'émétique.

M. Bohn a fait l'étude des propriétés optiques de l'acide tartrique artificiel : sa dissolution dévie à droite le plan de polarisation, et une petite quantité d'acide borique augmente la rotation de la même manière que pour l'acide naturel.

D'après ce qui précède, on ne saurait mettre en doute la formation de l'acide tartrique par l'oxydation du sucre de lait. On obtient le même acide avec de la gomme, lorsque cette substance est soumise au traitement par l'acide azotique, tel que celui qui vient d'être indiqué pour le sucre de lait.

GÉNÉRALITÉS SUR LES PHÉNOMÈNES DE DISSYMÉTRIE.

Les phénomènes de polarisation, découverts par Malus au commencement de ce siècle, et étudiés depuis par Arago et MM. Biot et Pasteur, ont jeté un nouveau jour sur la constitution moléculaire des corps, ainsi que nous venons de le voir en étudiant les modifications de l'acide tartrique, qui ont donné lieu aux travaux importants de M. Pasteur sur la relation du phénomène de la polarisation rotatoire avec l'hémiédrie.

Nous donnerons à cet égard quelques considérations extraites des nombreux mémoires que ce chimiste a publiés sur ce sujet depuis plusieurs années.

Dans l'étude de la corrélation de l'hémiédrie avec le phénomène de la polarisation rotatoire, il est nécessaire de distinguer deux espèces d'hémiédries qui doivent attirer l'attention d'une manière spéciale. Il y a une hémiédrie que l'on pourrait appeler *hémiédrie superposable*, dont la boracite, le spath d'Islande, l'azotate de soude, etc., nous offrent des exemples. La boracite cristallise en cubes portant quatre facettes sur les angles qui conduisent à un tétraèdre régulier. Le spath d'Islande, l'azotate de soude, cristallisent en rhomboèdres dérivant du prisme hexagonal. Ce sont là des substances hémiédriques ; mais il faut noter que tous les tétraèdres réguliers, ainsi que tous les rhomboèdres de même angle, sont superposables. On ne peut pas construire par la pensée un rhomboèdre identique avec celui du spath d'Islande, et qui ne lui soit pas superposable. On ne peut pas imaginer un cube passant à un tétraèdre régulier non superposable à celui de la boracite.

Il existe un second genre d'hémiédrie dont l'acide tartrique et les tartrates offrent des exemples. Toutes ces substances sont hémiédriques, mais à chacune de leurs formes cristallines en correspond une autre

qui est identique dans toutes ses parties et qu'on ne peut cependant lui superposer. Et non-seulement ces formes, qui ressembleraient aux premières comme la main gauche ressemble à la main droite, sont possibles; elles existent réellement. Ce sont les formes cristallines de l'acide tartrique gauche et des sels qui lui correspondent.

Comme autre exemple de ce second genre d'hémiédrie, qu'on pourrait appeler *hémiédrie non superposable*, il faut citer les deux variétés plagièdres du cristal de roche. Elles représentent deux polyèdres symétriques non superposables, et il y a entre elles la relation que l'on trouve entre la forme cristalline d'un tartrate droit et celle du tartrate gauche correspondant.

Les substances douées d'une action sur la lumière polarisée peuvent être assimilées à ces assemblages, si fréquents dans les règnes végétal et animal, dont la dissymétrie est telle, qu'on peut en imaginer d'autres identiques, quoique non superposables : par exemple, les membres droits et les membres gauches, ou ces plantes dont la ligne d'insertion des feuilles est une spirale *dextrorsum* ou *sinistrorsum*.

Cela posé, nous voyons que là où il y a hémiédrie superposable, la propriété rotatoire n'existe pas, et qu'elle existe, au contraire, dans les cas où il y a hémiédrie non superposable.

La cause qui produit l'hémiédrie peut avoir deux origines distinctes. Elle peut résider dans la molécule chimique elle-même et se transporter à toutes les combinaisons de cette molécule. C'est ce qui a lieu pour l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche. La dissymétrie de la forme peut, d'autre part, n'être qu'une conséquence du mode d'agrégation des molécules dans le cristal, ce qui a lieu très probablement dans le quartz. Or, dans ce dernier cas, la structure cristalline une fois détruite, il n'y a plus de dissymétrie, il n'y a plus de phénomène de polarisation rotatoire possible, et la substance à l'état de dissolution ne peut dévier le plan de polarisation de la lumière. Elle le déviera à l'état cristallisé.

Dans le cas même où la dissymétrie existerait dans la molécule chimique, par suite d'un arrangement spécial des atomes dans cette molécule, il pourrait arriver que la substance ne déviât pas à l'état de dissolution. Supposons, en effet, que l'on ait affaire à un sel hydraté, et que la dissymétrie de la molécule provienne de la position, dans le groupe moléculaire, des atomes d'eau. Il peut se faire qu'au moment de la dissolution du sel dans l'eau, les atomes d'eau se séparent du groupe salin, et que, par suite, la dissymétrie n'existe plus.

On peut ériger en loi générale, ne souffrant quant à présent aucune exception, que les corps droits et gauches non superposables, dont l'identité chimique est absolue tant qu'on leur offre des molécules inactives sur la lumière polarisée, se comportent comme des êtres tout à fait distincts dès qu'ils sont en présence de molécules qui, elles-mêmes, sont actives. Pour avoir maintenant une idée de la cause de ce mysté-

rieux phénomène, si bien fait pour éclairer la partie mécanique des combinaisons, il faut se représenter l'action sur la lumière polarisée des produits que forment les substances actives en se combinant à d'autres corps.

Lorsqu'on unit les deux acides tartrique droit et gauche avec un corps inactif tel que la potasse, le corps inactif, c'est l'expérience qui le prouve, modifie de la même manière le pouvoir rotatoire. Les deux acides étaient identiques et non superposables. Il en est ainsi des deux combinaisons nouvelles, et les pouvoirs rotatoires sont encore égaux et de sens opposés. Mais unit-on les deux acides à un corps actif tel que la cinchonine, il y a, dans ce cas, addition des pouvoirs rotatoires; dans l'autre, soustraction.

Les déviations résultantes seront de même sens ou de sens contraire, suivant la valeur relative des pouvoirs rotatoires des corps unis; mais jamais elles ne seront égales et de même sens, ou égales et de valeur absolue en sens opposé. Il est matériellement impossible d'assigner une autre origine à la cause des différences que l'on remarque entre les deux ordres de combinaisons que peuvent fournir les corps droits et gauches unis à des substances actives ou inactives.

Ce qui paraît devoir surtout fixer l'intérêt des chimistes sur les recherches que poursuit M. Pasteur, c'est la généralisation possible des résultats auxquels ce savant est arrivé. Ainsi, il regarde comme très-probable que toute substance droite peut avoir sa gauche, et réciproquement, offrant entre elles les mêmes relations que celles qui existent entre les acides tartriques droit et gauche ou leurs dérivés. Cette présomption puise en effet une très grande force dans l'étroite dépendance de l'hémiédrie et du phénomène rotatoire; car la forme d'une substance active est telle, que l'on peut en imaginer une autre identique et non superposable se manifestant généralement par un tétraèdre irrégulier, dont l'inverse est toujours possible. Or, puisque dans un cas, celui de la série tartrique, ces tétraèdres *inverses* existent, et que le groupe moléculaire correspondant offre exactement la même stabilité que celui des tétraèdres directs, on ne voit pas pourquoi il n'en serait pas de même dans toutes les circonstances. D'autre part, il est également très probable que l'inactif de tout corps actif est possible, offrant entre eux les mêmes relations que celles qui existent entre les acides maliques actif et inactif.

Cela posé, imaginons qu'à chaque corps actif corresponde son identique non superposable et son inactif, et l'on pourra former, avec deux groupes seulement, neuf combinaisons isomères dont voici le tableau symbolique :

(1) T ♂ Ci ♂	(4) T ♂ Ci°	(7) T° Ci ♌
(2) T ♂ Ci ♌	(5) T ♌ Ci ♌	(8) T ♌ Ci°
(3) T° Ci ♂	(6) T ♌ Ci ♂	(9) T° Ci°

Les combinaisons (1) et (5) seraient identiques et non superposables. Il en serait de même des combinaisons (2) et (6), (3) et (7), (4) et (8).

Si la nature pouvait se prêter à l'union de trois corps actifs, supposition qui n'a rien que de très rationnel, l'ensemble des combinaisons ternaires s'élèverait à dix-sept, celui des combinaisons quaternaires à trente-trois, et ainsi de suite.

Ces considérations conduisent à plusieurs remarques :

L'acide racémique est un cas particulier de ce genre de combinaisons, celui où les deux termes du groupe sont identiques. Soit, en effet, Ci = T, et alors les quatre combinaisons (1), (2), (5), (6) du tableau précédent deviennent :

T ♂ T ♂ = Acide tartrique droit.
T ♂ T ♀ = Acide racémique.
T ♀ T ♀ = Acide tartrique gauche.
T ♀ T ♂ = Acide racémique.

Les quatre combinaisons se réduisent à trois : les deux acides tartriques et l'acide racémique

Il ne sera pas inutile de remarquer, à cet égard, que les trois sortes de différences qui ont été signalées entre les combinaisons des corps identiques non superposables avec les produits actifs sont exactement les mêmes que celles qui distinguent les tartrates des racémates. En effet, ces dernières combinaisons salines se séparent : 1° par leur composition chimique, c'est le cas le plus ordinaire; 2° par leurs formes cristallines incompatibles; 3° par leurs solubilités. Dans le cas exceptionnel où la composition chimique est la même, les solubilités sont encore différentes et les formes également incompatibles.

En observant que la nature se plaît généralement à produire des substances actives sur la lumière polarisée, et, considérant que l'exemple de l'acide racémique n'est probablement pas un fait isolé, on admettra comme presque inévitable l'existence, dans le règne organique, de combinaisons du même ordre que celles qui viennent d'être étudiées.

Il ne sera pas toujours nécessaire d'étudier avec l'appareil de polarisation une substance déterminée pour reconnaître si elle est active ou inactive. Il suffira de constater qu'elle ne se comporte pas de la même manière en présence de deux corps droit et gauche non superposables, pour être assuré de ses propriétés actives. Ce procédé sera surtout utile dans l'examen des caractères optiques des matières colorantes, et dans le cas où l'on soupçonnerait dans un corps l'existence du pouvoir rotatoire, mais où il serait impossible d'en constater les effets, trop peu sensibles à l'appareil de polarisation. L'épreuve la plus simple sera de rechercher, par exemple, si la matière a exactement la même solubilité dans les deux acides tartriques droit et gauche ou dans deux de leurs dérivés correspondants, sels, éthers ou amides. La moindre différence dans les résultats permettra de conclure rigoureusement à l'existence de la propriété rotatoire, ou tout au moins à l'existence d'une structure cristalline hémiédrique non superposable.

ACIDE CITRIQUE. $C^{12}H^5O^{11},3HO$.

C^{12}	900,00		37,50
H^5	62,50		2,60
O^{11}	1100,00		45,88
$(HO)^3$	337,50		14,07
	2400,00		100,00

HISTORIQUE. — Cet acide a été découvert par Schèele, en 1784.

PROPRIÉTÉS. — L'acide citrique est considéré comme un acide tribasique; il a pour formule : $C^{12}H^5O^{11},3HO$. Ces 3 équivalents d'eau peuvent être remplacés par 3 équivalents de base ; les citrates neutres sont représentés par $(MO)^3,C^{12}H^5O^{11}$. On sait qu'un oxyde métallique peut être remplacé quelquefois par de l'eau qui joue le rôle de base; certains citrates ont pour formule : $(MO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$ — $MO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$.

On a représenté longtemps l'acide citrique par la formule $C^4H^2O^4,HO$. On admettait alors que cet acide était monobasique, et que les citrates neutres avaient pour composition $MO,C^4H^2O^4$. Mais en étudiant avec soin l'action de la chaleur sur les citrates, on reconnut que ces sels perdent un tiers d'équivalent d'eau, et deviennent $C^4H^{\frac{2}{3}}O^{\frac{3}{3}},MO$. Pour faire disparaître les fractions d'équivalents qui se trouvaient dans les formules de ces sels, on a triplé la formule de l'acide citrique, qui est ainsi devenue $C^{12}H^5O^{11},3HO$, et les citrates ont été représentés par la formule générale $(MO)^3,C^{12}H^5O^{11}$.

L'acide citrique est soluble et cristallise en prismes rhomboïdaux; sa saveur est acide et agréable. On peut le distinguer de l'acide tartrique, en ce qu'il ne précipite pas la potasse et ne forme un précipité avec l'eau de chaux que lorsqu'on fait bouillir la liqueur. L'acide citrique est très soluble dans l'eau et l'alcool; il est insoluble dans l'éther.

Une dissolution d'acide citrique, abandonnée pendant un certain temps à l'air, se couvre bientôt de moisissures : la dissolution d'acide tartrique s'altère aussi dans les mêmes circonstances.

Lorsqu'on fait cristalliser à 100° une dissolution bouillante d'acide citrique, les cristaux qui se déposent ont pour formule : $C^{12}H^5O^{11},4HO$. Cet hydrate résiste à la température de 100°. Si la dissolution d'acide citrique a été faite à froid, et qu'on la laisse évaporer lentement, on obtient un hydrate qui a pour composition $C^{12}H^5O^{11},5HO$, et qui, par une dessiccation à 100°, devient $C^{12}H^5O^{11},3HO$.

L'acide sulfurique concentré décompose à chaud l'acide citrique, et en dégage de l'oxyde de carbone. Il se forme en outre, dans cette réaction, un corps résineux soluble dans l'alcool, de l'acétone, et un acide double provenant de la combinaison de l'acide citrique avec l'acide sulfurique.

(M. ROBIQUET.)

L'acide citrique, chauffé avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, donne, suivant la durée de la réaction et la température du mélange, de l'éther citrique, de l'éther aconitique ou de l'éther citraconique.

Lorsqu'on chauffe un mélange de bi-oxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu, avec de l'acide citrique, on obtient de l'acide formique et de l'acide carbonique.

L'acide citrique est décomposé, sous l'influence d'un excès de potasse, en acide acétique et en acide oxalique. (GAY-LUSSAC.)

L'acide citrique se combine avec l'acide tellureux. Cette combinaison s'obtient en saturant l'acide citrique par l'acide tellureux; par l'évaporation spontanée, le composé se dépose sous la forme de gros prismes transparents, qui se dissolvent dans l'eau avec facilité.

La dissolution aqueuse d'acide citrique dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. Elle réduit le perchlorure d'or.

L'acide azotique, chauffé avec l'acide citrique, le transforme en acide oxalique, acide acétique et acide carbonique.

ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION. — L'acide citrique existe dans un grand nombre de fruits acides, tels que les citrons, les oranges, les tamarins, les groseilles à maquereau vertes, les groseilles communes rouges, les fraises, les tomates, etc. Il se trouve dans ces fruits tantôt à l'état de liberté, tantôt sous la forme d'un citrate acide.

On le retire ordinairement du suc de citron. On commence d'abord par clarifier le suc en le faisant bouillir avec du blanc d'œuf, puis on le traite par de la craie jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. On emploie ordinairement 1 partie de craie pour saturer 16 parties de jus de citron : une partie du citrate de chaux se précipite pendant cette saturation, mais une autre partie reste en dissolution à l'état de sel acide. On ajoute alors dans la liqueur une certaine quantité d'eau de chaux, jusqu'à ce qu'elle soit neutre au tournesol. Tout le citrate devient insoluble et se dépose; on le jette sur une toile, on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau ne soit plus colorée. On le décompose ensuite par l'acide sulfurique en léger excès, qui forme du sulfate de chaux peu soluble : l'acide citrique reste dans la liqueur. On filtre de nouveau la dissolution, on la concentre dans une chaudière de plomb, et on l'abandonne au refroidissement lorsque sa surface commence à se couvrir d'une pellicule : il se dépose alors de beaux cristaux d'acide citrique, qu'on soumet à des cristallisations répétées, afin de l'obtenir à l'état de pureté.

En Angleterre, où la fabrication de l'acide citrique se fait en grand, on opère en général avec les proportions suivantes : 16 parties de jus de citron neutralisé par la craie sont traitées par 9 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,845, étendu ensuite de 56 parties d'eau.

Deux litres de bon jus de citron donnent environ 250 à 260 grammes d'acide citrique cristallisé.

M. Tilloy (de Dijon) a proposé de retirer l'acide citrique du suc de groseilles à maquereau mûres. Il soumet d'abord le suc à la fermentation, le distille pour en retirer l'alcool, puis sature la liqueur par la craie et décompose ensuite le citrate de chaux par l'acide sulfurique.

100 parties de groseilles donnent ainsi 10 parties d'alcool d'une densité égale à 0,928, et 1 partie d'acide citrique cristallisé.

USAGES. — L'acide citrique est employé pour préparer les limonades. Il peut servir, comme l'acide oxalique, à enlever les taches de rouille. On l'emploie ordinairement pour précipiter la couleur du carthame ; les teinturiers s'en servent avec avantage pour certaines opérations délicates.

CITRATES.

L'acide citrique étant tribasique, les citrates neutres, ou sels trimétalliques, auront pour formule $(MO)^3,C^{12}H^5O^{11}$; les citrates acides ou sels bimétalliques seront représentés par $(MO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$; $MO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$ représente la formule des sels monométalliques.

Plusieurs citrates se rencontrent dans la nature : ainsi, on trouve du citrate de potasse dans les topinambours et les pommes de terre ; du citrate de chaux dans les feuilles et les tiges de la gaude, dans les oignons, les pommes de terre ; du citrate de magnésie dans la gaude, etc.

Les citrates sont généralement solubles dans l'eau.

La dissolution d'un citrate se trouble quand, après y avoir ajouté de l'eau de chaux, on porte le mélange à l'ébullition ; ce trouble disparaît par le refroidissement de la liqueur.

Le chlore et le brome attaquent les citrates, et donnent naissance à des composés qui seront examinés plus loin.

Lorsqu'on soumet les citrates à l'influence de la chaleur, ils se colorent vers 230°, et laissent dégager des produits empyreumatiques qui n'ont pas encore été examinés.

Citrate neutre de potasse. $(KO)^3,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Le citrate neutre de potasse forme des cristaux aciculaires transparents, qui sont groupés en étoiles. Ce sel est déliquescent ; il a une saveur alcaline. Il est insoluble dans l'alcool absolu ; chauffé à 200°, il perd son eau de cristallisation.

Pour l'obtenir, on sature une dissolution d'acide citrique par du carbonate de potasse, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Citrate acide de potasse. $(KO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$. — Le citrate acide de potasse cristallise en prismes, ou se présente en masse amorphe. Ce sel a une saveur acide et agréable ; il est insoluble dans l'alcool absolu.

On le prépare de la manière suivante : Une quantité pesée d'acide citrique est neutralisée par du carbonate de potasse ; on ajoute ensuite

dans la dissolution la moitié en poids de l'acide qui a été saturé, puis on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Citrate suracide de potasse. $KO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11},4HO$. — Ce sel forme de gros cristaux prismatiques enchevêtrés les uns dans les autres. Ces cristaux ne s'altèrent pas à l'air ; ils ont une saveur acide et se dissolvent dans l'alcool bouillant.

Le citrate suracide de potasse fond à 100° dans son eau de cristallisation, laisse dégager cette eau, et se convertit en un liquide gommeux qui cristallise par le refroidissement.

Pour obtenir le citrate suracide de potasse, on sature exactement, par du carbonate de potasse, la moitié d'une quantité pesée d'acide citrique. Cela fait, on ajoute dans la dissolution l'acide qui a été mis en réserve, puis on évapore la liqueur à la température de 40°.

Citrate de potasse et d'ammoniaque. $(KO)^3(AzH^3,HO)^2,HO,2(C^{12}H^5O^{11})$. — Ce sel forme des prismes transparents, qui sont déliquescents à l'air. On l'obtient en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution de citrate acide de potasse, qui a été neutralisée par de l'ammoniaque.

Citrate neutre de soude. $(NaO)^3,C^{12}H^5O^{11},11HO$. — Le citrate neutre de soude se présente sous la forme de prismes qui sont enchevêtrés les uns dans les autres.

Ces cristaux perdent à 100° 7 équivalents d'eau, et prennent la formule suivante : $(NaO)^3,C^{12}H^5O^{11},4HO$. Ils se dissolvent facilement dans l'eau et sont à peine solubles dans l'alcool.

Quand on évapore à 60° une dissolution de citrate neutre de soude, la liqueur, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux renfermant 4 équivalents d'eau de cristallisation, et ayant la même composition que le citrate de soude desséché à 100°.

Pour obtenir le citrate neutre de soude, on sature une dissolution d'acide citrique par du carbonate de soude, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

Citrate acide de soude. $(NaO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel forme des cristaux prismatiques groupés en étoiles. Ces cristaux ont une saveur agréable, ils se dissolvent dans l'alcool bouillant, et perdent leur eau de cristallisation quand on les expose pendant quelque temps au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

Citrate suracide de soude. $NaO,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel forme des cristaux aciculaires, que l'on obtient en ajoutant dans une dissolution de citrate neutre de soude une quantité d'acide citrique égale à celle qui existe dans le sel ; en évaporant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, et en l'abandonnant ensuite dans un endroit chaud, elle se prend bientôt en une masse cristalline.

Citrate de soude et de potasse. $(NaO)^3(KO)^3,(C^{12}H^5O^{11})^2,11HO$. — Ce sel

forme des aiguilles soyeuses, qui sont groupées en étoiles. Pour l'obtenir, on dissout dans de l'eau des équivalents égaux de citrate neutre de potasse et de citrate neutre de soude, puis on concentre la liqueur jusqu'à cristallisation.

Citrate de soude et d'ammoniaque. — Ce sel est cristallin.

Citrate neutre d'ammoniaque. $(AsH^3,HO)^3,HO,C^{12}H^5O^{11}$. — Le citrate d'ammoniaque est un liquide d'un aspect huileux. Pour l'obtenir, on sature par de l'ammoniaque une dissolution bouillante d'acide citrique dans l'alcool, puis on abandonne la liqueur au refroidissement.

Si l'on neutralisait par de l'ammoniaque une dissolution aqueuse d'acide citrique, la liqueur ne déposerait par l'évaporation que des cristaux de citrate acide d'ammoniaque.

Citrate acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11}$. — Le citrate acide d'ammoniaque forme des cristaux prismatiques enchevêtrés les uns dans les autres, et qui offrent souvent des facettes hémiédriques. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La dissolution aqueuse du citrate acide d'ammoniaque n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Lorsqu'on évapore une dissolution alcoolique de citrate acide d'ammoniaque, ce sel se dépose à l'état de gouttelettes huileuses.

Le citrate acide d'ammoniaque s'obtient en évaporant une dissolution aqueuse d'acide citrique, qui a été neutralisée par de l'ammoniaque.

Citrate suracide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$. — Ce sel forme de petits prismes anhydres qu'on obtient en saturant, par du carbonate d'ammoniaque, le tiers d'une quantité pesée d'acide citrique; on ajoute ensuite dans la dissolution les deux tiers mis en réserve, et l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée.

On obtient un citrate acide d'ammoniaque, cristallisé sous la même forme, quand on sature par du carbonate d'ammoniaque la moitié d'une quantité pesée d'acide citrique, et, qu'après avoir ajouté dans la dissolution l'acide mis en réserve, on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. Ce sel a pour formule $(AzH^3,HO)^3,(HO)^3,(C^{12}H^5O^{11})$?

Citrates de lithine. — Les citrates de lithine sont incristallisables.

Citrate neutre de baryte. $(BaO)^3,C^{12}H^5O^{11},7HO$. — Ce sel se présente sous l'aspect d'une masse blanche, gélatineuse. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Pour l'obtenir, on verse goutte à goutte une dissolution de citrate de soude dans une dissolution de chlorure de baryum. Il se forme un précipité blanc qui disparaît presque aussitôt, et la liqueur redevient limpide; mais peu de temps après, elle se prend en masse et laisse déposer le citrate de baryte.

Lorsqu'on fait digérer le citrate neutre de baryte avec de l'acide citrique, employé en quantité insuffisante pour le dissoudre, on obtient

un citrate de baryte qui se présente sous forme d'une poudre cristalline qui, après avoir été lavée à l'alcool, présente la composition suivante : $(BaO)^5,HO,(C^{12}H^5O^{11})^2,7HO$.

Citrate neutre de strontiane. $(StO)^3,C^{12}H^5O^{11},5HO$. — Le citrate neutre de strontiane est blanc et pulvérulent. Ce sel perd à 210° son eau de cristallisation. Il se dissout facilement dans les acides minéraux étendus, mais il est peu soluble dans l'acide acétique.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution acide de citrate de strontiane, on n'obtient à froid aucun précipité, mais le sel se dépose quand on fait bouillir la liqueur.

Le citrate neutre de strontiane se produit quand on verse de l'acide citrique ou un citrate soluble dans une dissolution d'acétate de strontiane.

Citrate acide de strontiane. $(StO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel est blanc, d'un éclat nacré, insoluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on dissout du citrate neutre de strontiane dans de l'acide citrique, et l'on évapore convenablement la liqueur.

Citrate neutre de chaux. $(CaO)^3,C^{12}H^5O^{11},4HO$. — Ce sel peut être obtenu à l'état amorphe ou à l'état cristallin. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution aqueuse de citrate de chaux, elle se trouble et laisse déposer un précipité cristallin, qui disparaît à mesure que la liqueur se refroidit.

Le citrate neutre de chaux se dissout dans les acides minéraux et dans l'acide acétique. L'ammoniaque ne forme à froid aucun précipité dans une dissolution acide de citrate de chaux, mais ce sel se dépose quand on fait bouillir la liqueur.

Pour obtenir le citrate de chaux, on verse goutte à goutte une dissolution de chlorure de calcium dans une dissolution de citrate de soude que l'on agite avec une baguette de verre. Il se forme un précipité blanc qui se redissout presque aussitôt. Si l'on continue alors à agiter la liqueur, elle se trouble à un certain moment, et laisse déposer une masse gélatineuse de citrate de chaux, qui devient cristalline sous l'influence de la chaleur.

Si l'on fait bouillir la dissolution de citrate de soude avant qu'elle soit complétement saturée par le chlorure de calcium, on précipite la totalité du sel de chaux qui a pu se former.

On produit aussi le citrate de chaux en versant une dissolution d'acide citrique dans de l'eau de chaux. Ce sel se précipite sous la forme d'une poudre cristalline quand on fait bouillir le mélange, et se redissout partiellement par le refroidissement de la liqueur.

Le citrate de chaux sert dans la préparation de l'acide citrique. Le sel brut que l'on obtient en grand, en traitant le jus de citron par la craie,

s'altère lentement à l'air, dégage de l'hydrogène, de l'acide carbonique, et se transforme en un mélange d'acétate et de butyrate de chaux.

(M. PERSONNE.)

Citrate acide de chaux. $(CaO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Le citrate acide de chaux forme des cristaux feuilletés et brillants. Ce sel abandonne son eau de cristallisation vers 150°; il se décompose par des lavages répétés. Pour l'obtenir, on dissout du citrate neutre de chaux dans de l'acide citrique, et l'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Citrate neutre de magnésie. $(MgO)^3,C^{12}H^5O^{11},14HO$. — Ce sel est blanc et amorphe. Il n'a pas la saveur amère des autres sels de magnésie. Il perd complétement son eau de cristallisation à 210°. Il est soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse. On l'obtient en évaporant une dissolution d'acide citrique, qui a été neutralisée par la magnésie.

Lorsqu'on ajoute dans une dissolution de citrate neutre de magnésie une quantité d'acide citrique égale à celle qui y est contenue, la liqueur ne tarde pas à se prendre en une masse gommeuse.

Le citrate de magnésie est employé en médecine, pour faire des limonades purgatives.

Citrate de magnésie et de soude. — Ce sel double est cristallin. On l'obtient en abandonnant dans un endroit chaud une dissolution de carbonate de magnésie dans du citrate acide de soude.

Citrate d'alumine. — Il existe un citrate d'alumine. On ignore si ce sel est neutre ou acide. Il est insoluble dans l'eau, et forme, avec l'acide citrique, des combinaisons gommeuses très solubles.

Citrate de glucine. — Ce sel a l'aspect d'une gomme; il est soluble dans l'eau.

Citrate neutre de thorine. — Ce sel est pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque caustique. On l'obtient en saturant une dissolution d'acide citrique par de la thorine.

Citrate acide de thorine. — Le citrate acide de thorine offre l'aspect d'une masse sirupeuse. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque.

Citrate d'yttria. — Ce sel, qui renferme en plus du citrate d'erbium et de terbium, a été obtenu en petits cristaux de couleur jaune.

Citrate de cérium. — Ce sel, mélangé à de petites quantités de citrate de lanthane et de citrate de didyme, s'obtient en versant un citrate alcalin dans un sel de cérium. Il est pulvérulent, soluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

Citrate acide de manganèse. — $(MnO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Le citrate acide de manganèse offre l'aspect d'une poudre cristalline blanche. Ce sel perd son eau de cristallisation à 200°; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'acide acétique et très soluble dans l'acide chlorhydrique. On le produit en traitant le carbonate de manganèse par l'acide citrique.

Citrate de manganèse et de soude. — Ce sel est gommeux et de couleur brune. On l'obtient en faisant digérer du carbonate de manganèse avec du citrate acide de soude.

Citrate de protoxyde de fer. — Ce sel est blanc et amorphe. Pour l'obtenir, on attaque du fer par de l'acide citrique, puis on ajoute de l'alcool dans la liqueur.

Citrate de peroxyde de fer. — Ce sel offre l'aspect d'une masse amorphe, très brillante et de couleur brune. On le produit en faisant dissoudre du peroxyde de fer dans de l'acide citrique; il se dépose par l'évaporation spontanée de la liqueur.

Le peroxyde de fer hydraté se dissout dans le citrate acide de soude, et forme un sel double.

Le citrate de peroxyde de fer s'emploie en médecine.

Citrate neutre de zinc. $(ZnO)^3,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel est blanc, cristallin et soluble dans l'eau.

On le produit en faisant dissoudre à froid du zinc ou du carbonate de zinc dans de l'acide citrique. Il se précipite par l'ébullition de la liqueur.

Citrate de zinc et de soude. — Ce sel forme de belles paillettes brillantes, qui sont inaltérables à l'air.

Pour l'obtenir, on traite du carbonate de zinc par une dissolution de citrate acide de soude, et après avoir filtré la liqueur, on l'abandonne à l'évaporation spontanée.

Citrate neutre de cadmium. — Ce sel offre l'aspect d'une poudre cristalline. Il est à peine soluble dans l'eau.

Citrate neutre de cobalt. $(CoO)^3,C^{12}H^5O^{11},14HO$. — Le citrate neutre de cobalt est amorphe et de couleur rose ou violette. Ce sel perd son eau de cristallisation à 220° environ. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Pour produire le citrate de cobalt, on traite le carbonate de cobalt par une dissolution d'acide citrique. Si l'on concentre la liqueur à une douce température, elle se prend en une masse gélatineuse d'un rose clair; mais si on l'abandonne à l'évaporation spontanée, elle dépose le citrate de cobalt sous la forme d'une masse brillante d'une couleur violette.

Citrates acides de cobalt. — Les citrates acides de cobalt sont incristallisables.

Citrate de cobalt et de soude. — Ce sel est gommeux et de couleur rouge. On l'obtient en faisant dissoudre de l'oxyde de cobalt dans du citrate acide de soude.

Citrate neutre de nickel. $(NiO)^3,C^{12}H^5O^{11},14HO$. — Ce sel est amorphe et de couleur verte; il se dissout facilement dans l'eau; l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse.

Le citrate de nickel se prépare en faisant dissoudre l'oxyde de nickel dans l'acide citrique.

Citrate d'étain. — Ce sel est blanc et cristallin; il se décompose rapidement au contact de l'eau.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution chaude d'acétate de protoxyde d'étain dans une dissolution d'acide citrique. Il se forme d'abord un précipité blanc, qui ne tarde pas à se redissoudre. On continue alors à ajouter de l'acétate d'étain jusqu'à ce que la liqueur commence à cristalliser, puis on l'abandonne à elle-même. Le citrate d'étain se dépose à mesure que la température s'abaisse. (M. Bouquet.)

Citrate neutre de plomb. $(PbO)^3,C^{12}H^5O^{11}$ (à 120°). — Le citrate neutre de plomb est blanc; il se décompose au contact de l'eau.

Pour produire le citrate de plomb on peut :

1° Verser une dissolution d'acétate de plomb dans une dissolution de citrate acide de soude. Le citrate de plomb, ainsi obtenu, retient toujours une certaine quantité de soude.

2° Mélanger des dissolutions alcooliques bouillantes d'acide citrique et d'acétate de plomb. Le citrate de plomb se dépose sous la forme d'une poudre grenue; on le lave avec de l'alcool.

3° Verser un excès d'acétate de plomb dans une dissolution d'acide citrique.

4° Ajouter de l'acide citrique dans une dissolution aqueuse d'azotate de plomb, et laisser reposer la liqueur. Le citrate de plomb se dépose en cristaux volumineux. On peut obtenir par cette méthode, à l'état de cristaux, un grand nombre de sels insolubles. (M. Schlœsing.)

Citrate acide de plomb. $(PbO)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$. — Ce sel forme des prismes transparents, qui sont insolubles dans l'eau et dans l'ammoniaque.

Pour l'obtenir, on fait réagir de l'acide citrique sur du citrate neutre de plomb, ou bien on verse de l'acétate de plomb dans une dissolution d'acide citrique, jusqu'à ce que le précipité qui se forme cesse de se redissoudre, et l'on évapore doucement la liqueur.

Citrates de plomb basiques. — On connaît trois citrates de plomb basiques :

Un citrate $(PbO)^4,C^{12}H^5O^{11},HO$, blanc et pulvérulent, se produit quand

on fait digérer du citrate neutre de plomb avec de l'ammoniaque caustique. (BERZELIUS.)

Un autre sous-sel $(PbO)^5,C^{12}H^5O^{11},3HO$, ayant l'aspect d'une poudre blanche et complétement insoluble dans l'eau, s'obtient en prolongeant pendant deux jours l'action de l'ammoniaque sur le citrate neutre de plomb. (M. HELDT.)

Enfin un sous-sel $(PbO)^6,C^{12}H^5O^{11},HO$ se prépare en faisant digérer du citrate neutre de plomb avec du sous-acétate de plomb.

Citrate d'antimoine et de potasse. $Sb^2O^3,(KO)^3,(C^{12}H^5O^{11})^2,5HO$. — Le citrate d'antimoine et de potasse forme de petits prismes réunis en houppes blanches. Ce sel, soumis à l'action d'une température de 190°, laisse dégager 6,25 pour 100 d'eau.

Quand on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de citrate d'antimoine et de potasse, il se produit un précipité blanc et insoluble qui a pour composition $Sb^2O^3,(AgO)^2,C^{12}H^5O^{11}$.

Pour obtenir le citrate d'antimoine et de potasse, on sature par de la potasse la moitié d'une quantité pesée d'acide citrique; on ajoute ensuite dans la dissolution la partie d'acide mise en réserve, puis de l'oxyde d'antimoine, et l'on fait bouillir. La liqueur filtrée abandonne, en se refroidissant, des cristaux de citrate d'antimoine et de potasse. (M. THAELOW.)

Citrate de cuivre basique. $(CuO)^4,C^{12}H^5O^{11},3HO$. — Ce sel forme de petits rhomboèdres de couleur verte. Il perd à 100° son eau de cristallisation, et prend une teinte d'un bleu azuré. Il se dissout dans l'ammoniaque et forme une liqueur d'un beau bleu.

La dissolution ammoniacale de sous-citrate de cuivre se trouble quand on y verse de l'alcool, et laisse déposer un liquide huileux d'un bleu foncé.

Citrate d'urane. — Le citrate d'urane constitue une poudre jaune insoluble dans l'eau, qu'on obtient par double décomposition, en versant un citrate soluble dans un sel d'urane.

Citrate de bi-oxyde de vanadium. — Le citrate de vanadium est amorphe, d'un bleu noir. Il se dissout lentement dans l'eau froide; sa solution est bleue.

L'ammoniaque dissout le citrate de vanadium en prenant une couleur jaune foncée qui disparaît peu à peu au contact de l'air. Il ne reste alors dans la liqueur que du citrate et du vanadate d'ammoniaque.

Citrate de protoxyde de mercure. — Ce sel est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau froide, et décomposable par l'eau bouillante.

Citrate de peroxyde de mercure. — Le citrate de peroxyde de mercure est blanc; il se décompose au contact de l'eau. On le produit en

traitant le peroxyde de mercure nouvellement précipité par une dissolution bouillante d'acide citrique.

Citrate neutre de protoxyde d'argent. $(AgO)^3,C^{12}H^5O^{11}$. — Ce sel est blanc et pulvérulent. Il déflagre vivement quand on le chauffe.

Lorsqu'on mêle des dissolutions d'azotate d'argent et de citrate neutre de chaux, on obtient un précipité de citrate double d'argent et de chaux qui a pour formule $(AgO)^2,(CaO)^2,C^{12}H^5O^{11}$.

Citrate de sous-oxyde d'argent. $(Ag^2O)^3,C^{12}H^5O^{11}$. — Le citrate de sous-oxyde d'argent est brun et amorphe. Ce sel, soumis à la calcination, laisse un résidu de 76 pour 100 d'argent métallique. Il est soluble dans l'eau et forme une liqueur d'un beau rouge.

La dissolution de citrate de sous-oxyde d'argent prend, quand on la fait bouillir, une teinte d'un vert bleu, puis se décolore complétement en déposant de l'argent métallique.

Le citrate de sous-oxyde d'argent se forme quand on fait passer un courant de gaz hydrogène sur du citrate neutre de protoxyde d'argent chauffé à 100°. (M. Wœhler.)

Citrate de palladium. — Le citrate de palladium est le précipité d'un jaune clair que l'on obtient en versant un citrate alcalin dans un sel de palladium.

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE CITRIQUE ET LES CITRATES.

Lorsqu'on introduit de l'acide citrique en dissolution concentrée dans un flacon plein de chlore gazeux, et qu'on l'expose à l'influence de la radiation solaire, il se produit un corps huileux, d'une odeur pénétrante, dont la densité est égale à 1,75.

Ce corps entre en ébullition vers 200°; sa formule est $C^8Cl^8O^3$. Agité avec de l'eau refroidie à 6°, il s'hydrate, et donne naissance à une combinaison cristalline qui a pour composition : $C^8Cl^8O^3,3HO$. Cet hydrate entre en fusion à 15°, en laissant dégager ses 3 équivalents d'eau.

Quand on fait passer un courant de chlore gazeux à travers une dissolution concentrée de citrate neutre de soude, qui est exposée à l'action directe des rayons du soleil, il se forme d'abord du chlorure de sodium et il se dégage en même temps de l'acide carbonique; si l'on continue à faire agir le chlore, la liqueur se trouble, laisse déposer des gouttelettes oléagineuses, des cristaux de bicitrate de soude, et retient en dissolution un acide particulier, l'*acide élaïloxalique* $C^4H^2O^3,HO$.

Le liquide huileux qui s'est déposé paraît être un mélange de chloroforme et d'un autre composé chloré $C^5Cl^4O^2$, qui bout à 190°. Ce com-

posé a une odeur irritante, qui provoque le larmoiement; sa densité, prise à 15°,5, est égale à 1,66.

Les deux corps $C^8Cl^8O^3$ et $C^5Cl^4O^2$, traités par une dissolution alcoolique de potasse, sont décomposés; il se produit du chlorure de potassium et un sel de potasse représenté par la formule $KO,C^4Cl^2O^3$. L'acide chloré que contient ce sel a reçu le nom d'*acide bichloroxalique*.

Le *bichloroxalate d'argent* est très peu stable et se réduit promptement à l'état métallique. (M. PLANTAMOUR.)

ACTION DU BROME SUR LES CITRATES.

Lorsqu'on fait agir du brôme sur du citrate de potasse en dissolution dans l'eau, il se produit de l'acide carbonique, du bromoforme et une substance solide de la composition suivante $C^6HBr^5O^4$, qui a été nommée *bromoxaforme*.

Le bromoxaforme cristallise en beaux prismes incolores. Il fond à + 75°; il n'est pas volatil. Il est insoluble dans l'eau; soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Il se convertit, sous l'action de la potasse caustique, en bromoforme, bromure de potassium et oxalate de potasse :

$$\underbrace{C^6HBr^5O^4}_{\text{Bromoxaforme.}} + 4KO = 2KBr + \underbrace{2(KO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de potasse.}} + \underbrace{C^2HBr^3}_{\text{Bromoforme.}}.$$

Les citrates de soude et de baryte, soumis à l'action du brôme, donnent naissance aux mêmes produits.

Le citrate d'ammoniaque se décompose également sous l'influence du brôme, dégage de l'acide carbonique, mais ne produit pas de bromoxaforme. (M. CAHOURS.)

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE CITRIQUE.

Lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide citrique, on obtient de l'*oxychlorure de citryle* et de l'oxychlorure de phosphore :

$$C^{12}H^5O^{11},3HO + PhCl^5 = C^{12}H^8O^{12}Cl^2 + PhCl^3O^2.$$

Le mélange s'échauffe et se liquéfie : par le refroidissement, on obtient des cristaux en masse confuse.

Pour séparer l'oxychlorure de citryle de l'oxychlorure de phosphore, on lave le produit avec du sulfure de carbone et on l'abandonne ensuite dans le vide.

L'oxychlorure de citryle $C^{12}H^8O^{12}Cl^2$ forme des aiguilles incolores et

soyeuses. Exposé au contact de l'air humide, il se liquéfie, se transforme en acide citrique et en acide chlorhydrique; l'eau produit immédiatement cette décomposition.

L'oxychlorure de citryle donne de l'acide aconitique et de l'acide chlorhydrique, lorsqu'on le chauffe à 100° dans un courant d'air sec :

$$C^{12}H^{8}O^{12}Cl^{2} = 2HCl + C^{12}H^{3}O^{9},3HO.$$

Si l'on chauffe l'oxychlorure de citryle avec du perchlorure de phosphore, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il paraît se former du *chlorure de citryle :*

$$C^{12}H^{8}O^{12}Cl^{2} + 2PhCl^{5} = C^{12}H^{5}O^{8}Cl^{3} + 2PhCl^{3}O^{2} + 3HCl.$$

Le chlorure de citryle n'a pas encore pu être isolé. (M. PEBAL.)

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE CITRIQUE.

L'acide citrique, soumis à l'action de la chaleur, entre d'abord en fusion dans son eau de cristallisation, perd ensuite 2 équivalents d'eau, et se transforme en un nouvel acide qu'on a nommé *acide aconitique.*

Si l'on continue à élever la température, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient deux acides pyrogénés isomériques : l'*acide itaconique* et l'*acide citraconique.*

Ces décompositions peuvent être représentées par les formules suivantes :

$$\underbrace{C^{12}H^{5}O^{11},3HO}_{\text{Acide citrique.}} = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Acide aconitique.}} + 2HO.$$

$$2(C^{12}H^{6}O^{12}) = 4CO^{2} + \underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide itaconique.}} + \underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide citraconique.}}.$$

ACIDE ACONITIQUE. $C^{12}H^{3}O^{9},3HO.$

C^{12}.....	900,00	.....	41,37
H^{3}.....	37,50	.....	1,72
O^{9}.....	900,00	.....	41,37
$(HO)^{3}$.....	337,50	.....	15,54
	2175,00		100,00

L'acide aconitique, connu également sous les noms d'*acide équisétique* ou *acide citridique,* qui se formé dans la distillation de l'acide citrique, a été trouvé dans l'organisation végétale : on le rencontre à l'état de sel de chaux dans l'*Aconitum napellus,* et dans plusieurs espèces de prêles (*Equisetum fluviatile, limosum,* etc.). (PESCHIER, BRACONNOT.)

Pour extraire l'acide aconitique de l'*Aconitum napellus*, on concentre au bain-marie le suc de cette plante, l'aconitate de chaux cristallise pendant cette opération. On sépare ce sel de la partie liquide, et après l'avoir lavé d'abord avec de l'eau froide, ensuite avec de l'alcool, on le dissout dans l'acide azotique étendu. La liqueur est filtrée, puis décomposée par l'acétate de plomb. L'aconitate de plomb, soigneusement lavé, est mis en suspension dans de l'eau, puis traité par l'hydrogène sulfuré; il se forme du sulfure de plomb, et l'acide aconitique est mis en liberté. On filtre et l'on évapore à sec. Le résidu est réduit en poudre, puis traité par l'éther. Cette opération a pour but de séparer une petite quantité de phosphate et d'aconitate de chaux qui était mêlée avec le précipité de sulfure de plomb, et qui a été redissoute par l'acide aconitique libre. On évapore à sec la dissolution éthérée; le résidu est repris par de l'eau distillée. La liqueur, concentrée dans le vide, dépose de l'acide aconitique pur. (M. Buchner.)

On peut aussi décomposer l'aconitate de chaux par un carbonate alcalin, et après avoir saturé par de l'acide acétique l'excès de carbonate qu'on a pu employer, verser de l'acétate de plomb dans la liqueur.

En opérant ainsi, on évite la précipitation des sels de chaux, qui, dans la préparation précédente, rendaient indispensable le traitement par l'éther.

Pour retirer l'acide aconitique des prêles, on recueille les tiges de ces plantes au moment de la floraison; on les hache, et, après les avoir placées avec un peu d'eau dans un mortier, on les écrase pendant quelque temps.

Les prêles, ainsi pilées, sont soumises à l'action d'une presse qui en exprime le suc. On maintient ce suc en ébullition pendant une demi-heure pour coaguler les parties albumineuses qu'il contient, et après l'avoir filtré, on le sature par du carbonate de soude. On verse ensuite dans la liqueur une petite quantité d'acétate de baryte pour précipiter les sulfates et les phosphates qu'elle renferme, et l'on filtre de nouveau. La dissolution, traitée alors par de l'acétate de plomb, dépose de l'aconitate de plomb qui sert à préparer l'acide aconitique. (M. Regnault.)

Pour obtenir l'acide aconitique au moyen de l'acide citrique, il faut opérer de la manière suivante :

On chauffe l'acide citrique dans une cornue de verre, jusqu'à ce qu'on aperçoive des gouttelettes huileuses dans le récipient. Le résidu est repris par cinq fois son poids d'alcool absolu, puis on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans la dissolution. Il se produit une certaine quantité d'éther aconitique, qui se dépose lorsqu'on ajoute de l'eau dans la liqueur. Cet éther, traité par la potasse caustique, donne de l'aconitate de potasse, que l'on convertit en aconitate de plomb. Ce sel, décomposé par l'acide sulfhydrique, produit l'acide aconitique. (M. Crasso.)

Certains citrates, chauffés avec précaution, se transforment en aconitates.

L'acide aconitique cristallise sous la forme de mamelons ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il fond à 140° et bout à 160°, en se décomposant en acide itaconique et acide carbonique :

$$C^{12}H^3O^9,3HO = C^{10}H^4O^6,2HO + 2CO.$$

Il subit la même décomposition lorsqu'on le chauffe à 180°, avec de l'eau, dans un tube scellé à la lampe. (M. PEBAL.)

Lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide aconitique, on obtient un liquide rouge-cerise foncé qui paraît être le *chlorure d'aconityle*, car lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il donne de l'acide aconitique et de l'acide chlorhydrique.

ACONITATES.

L'acide aconitique se combine avec les bases, et forme des sels cristallisables. Les aconitates sont représentés par les formules suivantes :

Aconitates neutres.....	$(MO)^3,C^{12}H^3O^9$;
Aconitates acides.....	$(MO)^2,HO,C^{12}H^3O^9$;
Aconitates suracides.....	$MO,(HO)^2,C^{12}H^3O^9$.

Lorsqu'on verse de l'acétate de plomb ou de l'azotate d'argent dans la dissolution d'un aconitate, il se produit un précipité blanc et amorphe, qui ne devient cristallin ni par le temps ni par l'influence de la chaleur. Cette propriété permet de distinguer l'acide aconitique de ses isomères, l'*acide maléique* et l'*acide fumarique*, dont les sels de plomb et d'argent sont cristallins.

Les aconitates suivants sont ceux qui offrent le plus d'intérêt.

Aconitate neutre de potasse. $(KO)^3,C^{12}H^3O^9$. — Ce sel est incristallisable. On peut l'obtenir par évaporation sous forme d'une masse gommeuse très déliquescente.

Aconitate acide de potasse. $(KO)^2HO,C^{12}H^3O^9$. — Il cristallise en lamelles quadrangulaires ou en prismes très aplatis, transparents et inaltérables à l'air.

Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il se décompose en aconitate neutre et aconitate suracide.

Pour obtenir l'aconitate acide de potasse, on sature une partie d'acide aconitique par la potasse, on ajoute une partie d'acide aconitique, et l'on concentre la liqueur. Par le refroidissement, elle laisse déposer des cristaux d'aconitate suracide ; l'aconitate acide reste dans l'eau mère, et cristallise si on la concentre davantage.

Aconitate suracide de potasse. $KO,(HO)^2,C^{12}H^3O^9$. — Ce sel cristal-

lise en petites lames triangulaires qui, transparentes d'abord, deviennent ensuite opaques.

L'aconitate suracide de potasse est soluble dans 11 parties d'eau à 15°.

On obtient ce sel comme le précédent, en employant 2 parties d'acide aconitique au lieu d'une.

Aconitate neutre de soude. $(NaO)^3C^{12}H^3O^9$. — L'aconitate neutre de soude forme une masse amorphe très déliquescente. Il est insoluble dans l'alcool.

Aconitate acide de soude. $(NaO)^2HO,C^{12}H^3O^9$. — On obtient ce sel en cristaux feuilletés micacés, lorsqu'on verse de l'alcool dans sa solution aqueuse saturée. Il est efflorescent dans l'air sec; il se dissout dans 2 parties d'eau à 15°.

Aconitate neutre d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^3C^{12}H^3O^9$. — L'aconitate d'ammoniaque est incristallisable et très soluble dans l'eau. Ce sel se prépare en saturant l'acide aconitique par l'ammoniaque.

Aconitate acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2HO,C^{12}H^3O^9$. — L'aconitate acide d'ammoniaque constitue des croûtes cristallines formées par des prismes microscopiques. Soumis à l'action de la chaleur, il ne fournit pas de fumarimide, ce qui le distingue du bifumarate et du limalate d'ammoniaque.

L'eau décompose l'aconitate acide d'ammoniaque en aconitate neutre et aconitate suracide.

La précipitation de l'aconitate d'ammoniaque acide est très facile; il suffit de saturer 2 parties d'acide aconitique par l'ammoniaque et d'ajouter à l'aconitate neutre ainsi obtenu 1 partie du même acide aconitique.

Aconitate suracide d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(HO)^2,C^{12}H^3O^9$. — Ce sel cristallise en lamelles triangulaires, isocèles, tronquées parallèlement à leur base. Il se dissout six fois et demie son poids d'eau à 15°; il est plus soluble à chaud.

Pour obtenir ce sel, on prend 3 parties d'acide aconitique, on sature l'une par l'ammoniaque et on l'ajoute aux deux mises en réserve.

Aconitate de baryte. $(BaO)^3C^{12}H^3O^9$. — L'aconitate de baryte constitue une masse amorphe.

On obtient l'aconitate de baryte en versant un excès d'eau de baryte dans de l'acide aconitique : il se précipite sous forme d'une masse blanche gélatineuse.

Aconitate neutre de chaux. $(CaO)^3,C^{12}H^3O^9,6HO$. — L'aconitate de chaux se rencontre dans l'*Aconitum napellus* et dans les prêles. On le produit artificiellement en faisant dissoudre de la chaux dans de l'acide

aconitique, ou bien en versant de l'aconitate de soude dans une dissolution de chlorure de calcium.

L'aconitate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid; il se précipite lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, et se redissout lorsque la liqueur se refroidit : on peut se fonder sur cette propriété pour constater la présence de l'acide citrique dans des recherches d'analyse organique immédiate; il suffit de faire fondre l'acide que l'on se propose d'examiner, de le maintenir pendant quelque temps en fusion, et de le saturer ensuite par la craie. Si la liqueur filtrée se trouble par l'ébullition et s'éclaircit en se refroidissant, on doit présumer que l'acide examiné est de l'acide citrique. Les acides organiques possèdent un si petit nombre de caractères distinctifs, que l'on doit attacher une certaine importance à celui que nous venons d'indiquer : il a du reste servi déjà à constater la présence de l'acide citrique dans des liqueurs où l'on n'avait pas encore annoncé l'existence de cet acide.

Une dissolution d'aconitate de chaux, placée dans une capsule à l'abri de toute agitation, peut être évaporée à une douce chaleur, et amenée jusqu'à consistance sirupeuse sans déposer de cristaux. Si on l'abandonne ensuite à l'air, elle se convertit en une masse gélatineuse dont une partie s'élève au centre de la capsule, et prend après quelque temps l'aspect d'une gomme. Mais si l'on ajoute quelques cristaux d'aconitate de chaux dans la liqueur avant de l'évaporer, la totalité du sel qu'elle contient se dépose à l'état cristallin.

L'aconitate de chaux cristallisé est à peine soluble dans l'eau; à l'état amorphe, il se dissout dans 98 à 99 parties d'eau à 15°.

Ce sel, mis en contact avec du fromage en fermentation, se transforme en succinate de chaux.

Aconitate de magnésie. $(MgO)^3,C^{12}H^3O^9$. — L'aconitate de magnésie est très soluble dans l'eau. Il existe dans le suc des prêles.

Aconitate de manganèse. $(MnO)^3,C^{12}H^3O^9,12HO$. — Il cristallise en petits octaèdres rosés, transparents et inaltérables à l'air. Il est peu soluble dans l'eau froide; sa solution se trouble quand on la chauffe, à moins qu'on n'y ajoute un peu d'acide libre.

L'aconitate de manganèse s'obtient en soumettant à une ébullition prolongée un mélange d'acide aconitique et de carbonate de manganèse.

Aconitate de peroxyde de fer. — Ce sel se produit quand on mélange des dissolutions de perchlorure de fer et d'aconitate neutre d'ammoniaque.

La formation de l'aconitate de peroxyde de fer permet de distinguer l'acide aconitique de l'acide maléique, dont le sel neutre à base d'ammoniaque ne précipite pas le chlorure de fer. (M. DESSAIGNES.)

Aconitate de zinc. $(ZnO)^3,C^{12}H^3O^9$. — L'aconitate de zinc est très so-

luble dans l'eau. On le prépare directement en saturant l'acide aconitique par l'oxyde ou le carbonate de zinc.

Aconitate neutre de plomb. $(PbO)^3,C^{12}H^3O^9,3HO$. — L'aconitate de plomb est blanc, amorphe et très brillant. Ce sel perd 5 pour 100 d'eau environ à 140°; il est à peine soluble dans l'eau chaude. Pour le produire, on verse de l'acétate de plomb dans une dissolution d'acide aconitique ou d'un aconitate alcalin.

Aconitate de cuivre. — L'aconitate de cuivre forme une masse d'un vert bleuâtre. Il est peu soluble dans l'eau et s'obtient en chauffant légèrement un mélange d'acide aconitique et de bi-oxyde de cuivre en excès.

Aconitate de protoxyde de mercure. — Ce sel constitue un précipité blanc, grenu, qui se forme lorsqu'on verse un aconitate alcalin dans un sel de protoxyde de mercure.

Aconitate de bi-oxyde de mercure. — L'aconitate de bi-oxyde de mercure se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau. Bouilli pendant longtemps avec de l'eau, il se décompose et devient gris.

Il est facile de préparer ce sel en chauffant à une douce chaleur un mélange d'acide aconitique et de bi-oxyde de mercure.

L'aconitate de bi-oxyde de mercure ne peut être obtenu par double décomposition. En effet, quand on verse de l'aconitate de soude dans une solution de bichlorure de mercure, on n'obtient pas de précipité, ou il ne se précipite qu'en petite quantité.

Aconitate d'argent. $(AgO)^3,C^{12}H^3O^9$. — L'aconitate d'argent présente l'aspect d'un précipité blanc, caillebotté. Ce sel, chauffé à 148°, se décompose avec une faible explosion, dégage de l'acide carbonique, un produit huileux, de couleur jaune, acide au papier de tournesol, soluble dans l'eau, et laisse pour résidu un carbure d'argent d'un gris foncé.

L'aconitate d'argent brûle à l'air avec déflagration, et produit des efflorescences en forme de choux-fleurs. (M. Regnault.)

ACIDE ITACONIQUE. $C^{10}H^4O^6,2HO$.

C^{10}	750,00		46,15
H^4	50,00		3,07
O^6	600,00		36,92
$2(HO)$	225,00		13,86
	1625,00		100,00

L'acide itaconique cristallise en tables rhomboïdales; il se dissout dans 17 parties d'eau à 10°, et dans 12 parties à 20°; il est très soluble

dans l'eau bouillante. A 15°, il se dissout dans 4 parties d'alcool à 88 centièmes. L'éther le dissout aussi.

Lorsqu'on soumet l'acide itaconique à l'action de la chaleur, il entre en fusion à 160°, puis entre en ébullition si l'on continue à chauffer, en produisant de l'acide citraconique anhydre.

La dissolution aqueuse d'acide itaconique colore en rouge les sels de peroxyde de fer, et précipite l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb.

L'acide itaconique, traité par l'acide azotique, ne donne pas d'*acide mésaconique ;* ce qui le distingue de l'acide citraconique.

L'acide itaconique se forme lorsque l'on chauffe graduellement l'acide citrique ou l'acide aconitique dans une cornue de verre (*fig.* 62). On voit

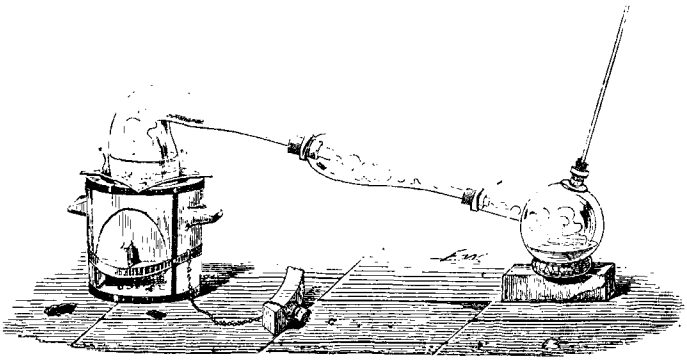


Fig. 62.

bientôt apparaître des vapeurs jaunâtres et passer à la distillation un liquide huileux, qui cristallise par le refroidissement. Ce produit est un mélange d'acide itaconique et d'acide citraconique. Pour le débarrasser des matières huileuses dont il est imprégné, on l'exprime d'abord dans du papier joseph sec et légèrement chauffé, ensuite dans du papier joseph imbibé d'alcool.

On le dissout ensuite dans de l'eau, puis on évapore doucement la liqueur jusqu'à cristallisation.

L'acide citraconique se dépose d'abord ; on enlève cet acide, et l'on continue à évaporer jusqu'à ce que la dissolution laisse cristalliser de petites aiguilles blanches d'acide itaconique. (M. Crasso ; M. Baup.)

L'acide itaconique a été obtenu à l'état anhydre.

ITACONATES.

L'acide itaconique étant bibasique, les itaconates neutres ont pour formule $(MO)^2,C^{10}H^4O^6$, et les itaconates acides $MO,HO,C^{10}H^4O^6$.

Les itaconates alcalins se dissolvent facilement dans l'eau. Ils forment des précipités blancs dans les sels de plomb, d'argent et de mercure. Traités par le brôme, les itaconates alcalins donnent naissance aux mêmes produits que les citraconates.

Les itaconates acides sont généralement cristallins et solubles dans l'eau.

Itaconate neutre de potasse. $(KO)^2,C^{10}H^4O^6$. — L'itaconate de potasse est amorphe, déliquescent à l'air et insoluble dans l'alcool.

Itaconate acide de potasse. $KO,HO,C^{10}H^4O^6$. — Ce sel forme des cristaux feuilletés et éclatants, qui contiennent 7 pour 100 d'eau de cristallisation. Pour l'obtenir, on neutralise par du carbonate de potasse la moitié d'une quantité pesée d'acide itaconique, puis on ajoute dans la liqueur l'acide mis en réserve.

L'itaconate acide de potasse est très soluble dans l'eau.

Itaconates de soude. — L'itaconate neutre, $(NaO)^2,C^{10}H^4O^6$, est déliquescent ; l'itaconate acide, $NaO,HO,C^{10}H^4O^6$, se présente en cristaux fibreux, opaques, très solubles dans l'eau.

Itaconates d'ammoniaque. — Le sel neutre $(AzH^3HO)^2C^{10}H^4O^6$ est incristallisable. L'itaconate acide d'ammoniaque, $(AzH^3,HO),HO,C^{10}H^4O^6$, lorsqu'il cristallise à la température de 20°, est anhydre et se présente sous forme de prismes transparents inaltérables à l'air.

Lorsque ce sel cristallise à une basse température, il retient 2 équivalents d'eau de cristallisation et se dépose alors sous forme de longs prismes amincis à leurs extrémités, ou en longues aiguilles. Dans cet état, il s'effleurit promptement à l'air en perdant son eau de cristallisation.

Itaconate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^{10}H^4O^6,2HO$. — Il cristallise en longues aiguilles groupées en étoiles. Chauffé à 100°, il ne perd pas son eau de cristallisation. On l'obtient en saturant l'acide itaconique par le carbonate de baryte et évaporant la solution.

Itaconate acide de baryte. $BaO,HO,C^{10}H^4O^6HO$. — L'itaconate acide de baryte cristallise en petites tables rhomboïdales dont les arêtes obtuses sont arrondies. Ces cristaux sont inaltérables à l'air. Il est assez soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid.

Itaconates de strontiane. — L'itaconate neutre, $(StO)^2,C^{10}H^4O^6,2HO$, se présente en cristaux filamenteux, ou en petits cristaux aciculaires formant des croûtes.

L'itaconate acide de strontiane, $StO,HO,C^{10}H^4O^6$, constitue des lamelles cristallines. Il est assez soluble dans l'eau. Il se conserve sans altération dans l'air.

Itaconate neutre de chaux. $(CaO)^2C^{10}H^4O^6$. — Ce sel cristallise sous la forme de prismes aciculaires. Il se dissout dans 45 parties d'eau à 18° ; sa solubilité n'est pas sensiblement plus grande à chaud qu'à froid. Il est insoluble dans l'alcool.

Itaconate acide de chaux. $CaO,HO,C^{10}H^4O^6$. — L'itaconate acide de chaux se présente sous la forme de cristaux lamellaires, inaltérables à l'air. Il se dissout dans 13 parties d'eau à 12°.

Itaconates de magnésie. — Le sel neutre, $(MgO)^2C^{10}H^4O^6$, est incristallisable; on l'obtient par l'évaporation de sa solution, sous forme d'une masse gommeuse.

L'itaconate acide, $MgO,HO,C^{10}H^4O^6$, cristallise en lames brillantes. Il est très soluble dans l'eau.

Itaconate de manganèse. — La combinaison saline que produisent l'acide itaconique et le protoxyde de manganèse est soluble dans l'eau, qui l'abandonne sous forme de croûtes cristallines rosées.

Itaconate de nickel. — L'itaconate de nickel est pulvérulent, d'un vert bleuâtre pâle, très peu soluble dans l'eau.

Itaconate de bi-oxyde de cuivre. — Ce sel constitue des cristaux aciculaires microscopiques, d'un bleu verdâtre. Il est peu soluble dans l'eau.

Itaconate de protoxyde de mercure. — Le précipité blanc que l'on obtient en versant un aconitate alcalin dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure est l'itaconate de cette base.

Itaconate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{10}H^4O^6$. — L'itaconate neutre d'argent est blanc et cristallin, à peine soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'acide itaconique et soluble dans l'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il brûle avec déflagration et laisse un résidu présentant l'aspect de végétations contournées.

Pour produire l'itaconate d'argent, on verse une dissolution d'acide itaconique dans une dissolution d'azotate d'argent, puis on ajoute avec précaution de l'ammoniaque dans ce mélange.

ACIDE CITRACONIQUE. $C^{10}H^4O^6,2HO$.

L'acide citraconique cristallise sous la forme de prismes à quatre pans, terminés par une face unique et tronqués sur les arêtes. Ces cristaux sont inodores; leur saveur est acide et amère; ils se dissolvent dans 8 parties d'eau à 10°; l'alcool et l'éther les dissolvent aussi.

L'acide citraconique fond à 80°; maintenu pendant longtemps à 100°, l'acide citraconique se transforme en acide itaconique.

(Robiquet; Gottlieb.)

Lorsqu'on distille de l'acide citraconique hydraté, on obtient de l'acide citraconique anhydre.

Traité par l'acide azotique concentré, l'acide citraconique donne deux produits nitrés qui ont été nommés *eulyte* et *dyslyte*. (M. Baup.)

L'acide azotique étendu et bouillant transforme l'acide citraconique en acide mésaconique. L'acide sulfurique attaque aussi à chaud l'acide citraconique.

L'acide citraconique anhydre est très fluide et possède une odeur empyreumatique; sa saveur est caustique : il distille sans décomposition à 212°; sa densité à 14° est représentée par 1,247. Exposé à l'air humide, il absorbe de l'eau et régénère l'acide citraconique hydraté.

Pour obtenir l'acide citraconique, on chauffe dans une cornue A (*fig.* 63), munie d'un récipient tubulé B, le produit huileux obtenu dans la distillation sèche de l'acide citrique. On trouve alors dans le récipient

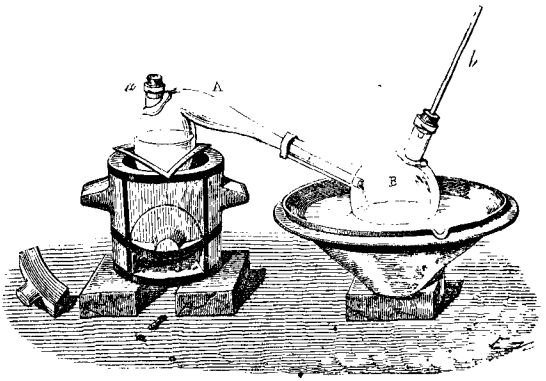


Fig. 63.

deux couches liquides : la couche supérieure est de l'eau, la couche inférieure de l'acide citraconique anhydre. Cet acide, abandonné à l'air humide, se transforme en une masse d'aiguilles cristallines d'acide citraconique hydraté.

On produit aussi de l'acide citraconique en distillant de l'acide lactique anhydre.

CITRACONATES.

L'acide citraconique et l'acide itaconique étant isomériques, les citraconates et les itaconates sont représentés par les mêmes formules.

Citraconate neutre de potasse. $(KO)^2,C^{10}H^4O^6$. — Ce sel est pulvérulent et soluble dans l'eau. On l'obtient en saturant l'acide citraconique par le carbonate de potasse.

Citraconate acide de potasse. $KO,HO,C^{10}H^4O^6$. — Le citraconate acide de potasse forme de belles paillettes brillantes, qui sont très solubles dans l'eau.

Il faut préparer ce sel en saturant un poids connu d'acide citraconique par du carbonate de potasse, puis en ajoutant dans la liqueur une quantité d'acide citraconique égale à celle qui a été neutralisée.

Citraconates de soude. — Les citraconates de soude $[(NaO)^2,C^{10}H^4O^6$

et $NaO,HO,C^{10}H^4O^6$] s'obtiennent par évaporation, sous forme de masses blanches amorphes. Ils sont très solubles dans l'eau.

Citraconate acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^{10}H^4O^6$. — Le citraconate acide d'ammoniaque cristallise en petites lamelles brillantes. On l'obtient en saturant l'acide citraconique par l'ammoniaque, et évaporant la solution.

Citraconate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^{10}H^4O^6$ (à 100°). — Ce composé constitue une poudre blanche cristalline, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante.

Le citraconate neutre de baryte est produit en saturant une dissolution concentrée et bouillante d'acide citraconique par du carbonate de baryte. Le sel se dépose par le refroidissement.

Citraconate acide de baryte. $BaO,HO,C^{10}H^4O^6$. — Le citraconate acide de baryte se dépose d'une solution faite à chaud, sous forme de mamelons composés de fines aiguilles soyeuses.

Citraconates de strontiane. — Le citraconate neutre $(StO)^2,C^{10}H^4O^6$ ne cristallise que d'une manière confuse.

Le citraconate acide, $StO,HO,C^{10}H^4O^6,3HO$, forme de gros prismes, d'un éclat vitreux, dont les arêtes longitudinales sont souvent tronquées.

Citraconate neutre de chaux. — Ce sel est blanc, amorphe et soluble dans l'eau.

Citraconate acide de chaux. $CaO,HO,C^{10}H^4O^6,3HO$. — Le citraconate acide de chaux cristallise en lamelles inaltérables à l'air.

Citraconate de magnésie. — Lorsqu'on évapore à sec une dissolution de citraconate de magnésie, on obtient ce sel sous la forme d'une masse diaphane, à cassure cristalline. Il est très soluble dans l'eau.

Citraconate de manganèse. — Le citraconate de manganèse est une masse opaque et visqueuse.

Citraconate de sesqui-oxyde de fer. — Il est facile d'obtenir le sel de fer en dissolvant du sesqui-oxyde de fer hydraté dans l'acide citraconique.

Citraconates de nickel. — Le sel neutre forme une masse gommeuse, de couleur verte. Le sel acide constitue des croûtes cristallines.

Citraconate de cobalt. — Le citraconate neutre de cobalt se présente à l'état de grains cristallins de couleur rouge.

Citraconate d'étain. — En versant dans une dissolution de protochlorure d'étain une dissolution de citraconate de potasse, il se précipite une poudre blanche qui est le citraconate d'étain.

Citraconate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^{10}H^4O^6$. — La préparation du

citraconate de plomb à l'état anhydre, sous forme de poudre cristalline, est très simple : il suffit d'ajouter de l'acétate de plomb à une dissolution d'acide citraconique additionnée d'un peu d'ammoniaque, et de porter le mélange à l'ébullition; une petite quantité du précipité qui s'était formé se dissout, tandis que la majeure partie reste à l'état insoluble et constitue le sel anhydre.

La liqueur bouillante, séparée du précipité par filtration, laisse déposer par le refroidissement une poudre amorphe, volumineuse et très légère, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, formée de citraconate de plomb combiné avec 2 équivalents d'eau.

Le citraconate de plomb combiné avec 4 équivalents d'eau peut être préparé en versant de l'acétate de plomb neutre dans du citraconate neutre d'ammoniaque; il se précipite sous forme gélatineuse, et après dessiccation à une basse température, il se présente sous forme d'une masse jaunâtre transparente qui a l'aspect de la gomme.

Citraconate acide de plomb. $PbO,HO,C^{10}H^4O^6$ (à 140°). — Ce sel constitue des petits cristaux jaunâtres qui prennent naissance lorsqu'on fait dissoudre le citraconate neutre dans un grand excès d'acide citraconique.

Citraconate basique de plomb. $(PbO)^4,C^{10}H^4O^6$. — Ce sel forme une poudre blanche cristalline. Il est presque insoluble dans l'eau.

Pour obtenir le citraconate basique de plomb, on verse une dissolution d'acétate de plomb tribasique dans une solution de citraconate de potasse.

Citraconate de protoxyde de mercure. — En versant un citraconate alcalin dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure, il se forme un précipité blanc de citraconate de protoxyde de mercure qu'on lave bien et qu'on sèche à une basse température.

Citraconate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{10}H^4O^6,2HO$. — Ce sel peut être obtenu à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Le citraconate d'argent anhydre cristallise sous la forme d'aiguilles allongées et très fines. Ce sel est soluble dans l'eau bouillante.

Le citraconate d'argent hydraté forme des prismes hexagonaux transparents, d'un éclat adamantin. Ces cristaux brûlent facilement quand on les chauffe au contact de l'air; ils se dissolvent dans l'eau et dans l'ammoniaque.

Quand, après avoir mélangé des dissolutions d'azotate d'argent et d'acide citraconique, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque dans la liqueur, il se précipite du citraconate d'argent à l'état amorphe. Ce sel, dissous dans l'eau bouillante, se dépose par le refroidissement; il est alors anhydre et cristallin. Évaporées à une douce chaleur, les eaux mères de ces premiers cristaux donnent du citraconate d'argent hydraté.

Citraconate acide d'argent. $AgO,HO,C^{10}H^4O^6$. — Ce sel forme de gros

cristaux réunis en pinceaux. Il est plus soluble que le sel neutre. On l'obtient en faisant dissoudre à chaud le citraconate neutre dans une solution d'acide citraconique.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE CITRACONIQUE.

CHLORURE DE PYROCITRYLE. $C^{10}H^4O^4Cl^2$.

Le chlorure de pyrocitryle est liquide, incolore; sa densité est de 1,40 environ à la température de 15°; il entre en ébullition à 175°, en se décomposant légèrement.

L'odeur de chlorure de pyrocitryle rappelle celle de la paille mouillée.

Exposé au contact de l'air humide, il répand des vapeurs blanches et se transforme en acide chlorhydrique et en acide citraconique hydraté qui cristallise. Mis en contact avec l'alcool anhydre, il produit de l'éther citraconique. En réagissant sur l'aniline, il fournit de l'itaconanilide qui se dépose sous forme de lamelles micacées.

Le chlorure de pyrocitryle se prépare en versant de l'acide citraconique anhydre sur du perchlorure de phosphore. Il se manifeste une vive effervescence et il se produit de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de pyrocitryle; ce mélange, soumis à la distillation, donne d'abord beaucoup d'oxychlorure de phosphore, puis, vers 175°, du chlorure de pyrocitryle. Il est facile de l'obtenir à l'état de pureté, en le distillant à deux ou trois reprises sur du perchlorure de phosphore, en ne recueillant que ce qui passe entre 175° et 190°, et l'on soumet le produit ainsi obtenu à la rectification. (GERHARDT et M. CHIOZZA.)

ACTION DU BROME SUR LES CITRACONATES.

Lorsqu'on fait agir le brôme sur le citraconate de potasse, on obtient deux acides isomériques dont la composition correspond à la formule suivante : $C^8H^5Br^2O^3,HO$.

L'un de ces acides, nommé *acide bromitriconique*, est liquide, de couleur jaune, et possède une odeur désagréable. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, et s'altère par la distillation.

L'acide bromitriconique forme avec l'ammoniaque un sel cristallin, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le bromitriconate d'argent a pour formule $AgO,C^8H^5Br^2O^3$.

L'autre acide est solide et cristallise en fines aiguilles d'un éclat soyeux. Il est soluble dans l'eau et dans l'éther. Il se volatilise sans s'altérer sensiblement, et forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels cristallisables et solubles dans l'eau.

Traités par le brôme, les citraconates de soude et d'ammoniaque donnent les mêmes produits.

Les itaconates alcalins subissent une semblable décomposition.

Lorsque le citraconate de potasse contient un excès d'alcali, on obtient un acide bromé, qui diffère de l'acide bromitriconique par $2C^2H^2$, et a pour formule $C^4H^2Br^2O^4$. On l'a nommé *acide bromitonique*.

Il se produit, en outre, dans l'action du brôme sur les citraconates et les itaconates alcalins, de l'acétone tribromée $C^6H^3Br^3O^2$.

(M. Cahours.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE CITRACONIQUE.

ACIDE MÉSACONIQUE. $C^{10}H^4O^6,2HO$.

L'*acide mésaconique*, désigné également sous le nom d'*acide citracartique*, résulte d'une modification moléculaire que subit l'acide citraconique sous l'influence de l'acide azotique étendu.

Ce composé forme des aiguilles fines et brillantes, fusibles à 208° et volatiles sans décomposition. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther : 1 partie d'acide se dissout dans 38 parties d'eau à 14°, dans 29 parties à 22°, dans 2,6 parties d'alcool à 88 centièmes à 22°.

La dissolution de l'acide mésaconique produit dans le chlorure de fer un précipité amorphe, d'un jaune rougeâtre. Elle précipite en blanc l'azotate de protoxyde de mercure, le sous-acétate et l'acétate neutre de plomb.

Quand on fait chauffer, pendant une demi-heure environ, une dissolution étendue d'acide citraconique dans laquelle on a ajouté le sixième de son volume d'acide azotique, la liqueur dépose, en se refroidissant, une masse cristalline d'un blanc jaunâtre, que l'on purifie par des cristallisations successives : c'est de l'acide mésaconique. (M. Gottlieb.)

MÉSACONATES.

L'acide mésaconique et l'acide citraconique étant isomériques, les mésaconates et les citraconates sont représentés par les mêmes formules.

Mésaconate neutre de potasse. $(KO)^2,C^{10}H^4O^6)$. — Ce sel forme des aiguilles d'un aspect soyeux. Il est déliquescent à l'air, très soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool.

Mésaconates de soude. — Le sel neutre $(NaO)^2,C^{10}H^4O^6$ cristallise en petits prismes à sommets tronqués. Il est très soluble dans l'eau.

Le mésaconate acide, $NaO,HO,C^{10}H^4O^6$, se présente en petits cristaux prismatiques rhomboïdaux. Il est inaltérable à l'air.

Mésaconates d'ammoniaque. — Le mésaconate neutre d'ammoniaque, $(AzH^3,HO)^2,C^{10}H^4O^6$, est incristallisable.

Le mésaconate acide, $(AzH^3,HO),HO,C^{10}H^4O^6$, cristallise en petits prismes terminés par un sommet trièdre. Il est soluble dans 8 parties d'eau à 15°.

Mésaconate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^{10}H^4O^6,8HO$. — Une dissolution bouillante d'acide mésaconique, saturée par le carbonate de baryte, laisse déposer, par le refroidissement, du mésaconate neutre de baryte cristallisé en prismes ou en tables. Il est inaltérable à l'air. Chauffé à 100°, il perd presque toute son eau de cristallisation; calciné, il se tuméfie beaucoup. L'eau le dissout facilement.

Mésaconate acide de baryte. $BaO,HO,C^{10}H^4O^6,2HO$. Le mésaconate acide de baryte cristallise en mamelons ou en tables hexagonales d'un éclat nacré que l'on obtient en ajoutant 1 partie d'acide mésaconique à 1 partie du même acide saturé par le carbonate de baryte. On le purifie par cristallisation.

Mésaconate neutre de chaux. $(CaO)^2,C^{10}H^4O^6,2HO$. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles. Ces cristaux retiennent leur eau de cristallisation à une température élevée. Ils se dissolvent facilement dans l'eau et sont insolubles dans l'alcool.

Mésaconate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^{10}H^4O^6$ (à 130°). — Le mésaconate neutre de plomb se présente avec l'aspect d'un précipité cristallin ou en courtes aiguilles. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans une solution d'azotate de plomb.

Lorsque l'on verse : soit de l'acétate de plomb dans une dissolution de mésaconate neutre d'ammoniaque; soit de l'azotate de plomb dans du mésaconate neutre de baryte, il se produit toujours du mésaconate neutre de plomb.

Mésaconate acide de plomb. $PbO,HO,C^{10}H^4O^6$ (à 100°). — Le mésaconate acide de plomb cristallise en petites aiguilles incolores, qui sont obtenues en dissolvant du mésaconate neutre dans une solution bouillante d'acide mésaconique.

Mésaconate neutre de cuivre. $(CuO)^2,C^{10}H^4O^6,4HO$. — Ce sel forme de petits cristaux grenus d'un bleu d'azur que l'on prépare en ajoutant de l'acide mésaconique à une solution d'acétate de cuivre : par la concentration, le sel cristallise.

Mésaconate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^4H^{10}O^6$. — Le mésaconate neutre d'argent est cristallin; il se dissout dans l'eau en petite quantité. Lors-

qu'on le chauffe au contact de l'air, il se décompose brusquement, et laisse un résidu d'argent métallique.

Mésaconate acide d'argent. $AgO,HO,C^{10}H^4O^6$. — Ce sel cristallise sous la forme d'aiguilles. Il est assez soluble dans l'eau chaude. Pour l'obtenir, on traite du mésaconate neutre d'argent par une dissolution bouillante d'acide mésaconique.

AMIDES ET ANILIDES DE L'ACIDE CITRIQUE ET DES ACIDES PYROCITRIQUES.

CITRAMIDE. $C^{12}H^{11}Az^3O^8$.

La citramide est cristallisable et à peine soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on fait réagir de l'alcool ammoniacal sur de l'éther citrique.

(M. DEMONDÉSIR.)

CITRANILIDE. $C^{48}H^{23}N^3O^8$.

La citranilide, ou *phénylcitramide*, se dépose de sa solution alcoolique sous la forme de prismes aplatis, souvent très fins, ordinairement groupés d'une manière concentrique, striés longitudinalement et d'un éclat nacré.

Elle n'est attaquée à chaud ni par la potasse ni par l'ammoniaque.

La préparation de la citranilide se fait de la manière suivante : On chauffe à 140° ou 150°, au bain d'huile, de l'acide citrique en poudre mélangé avec un léger excès d'aniline ; quand il ne se dégage plus d'eau, on laisse refroidir. Le produit rouge-brun que l'on obtient ainsi est traité par l'eau bouillante qui en dissout une partie et laisse une poudre jaune. C'est cette poudre qui renferme la citraniline ; pour l'en extraire, on la dissout dans l'alcool concentré et l'on décolore la solution par le charbon animal. Cette solution dépose deux espèces de cristaux : des tables hexagones de citrobianide et des prismes minces de citranilide. On sépare ces cristaux mécaniquement. (M. PEBAL.)

ACIDE CITRANILIQUE. $C^{24}H^{11}AzO^{10}$.

L'acide citranilique, nommé aussi *acide phénylcitramique*, se dépose d'une solution aqueuse en globules cristallins ou en croûtes mamelonnées composées de petits prismes.

L'acide citranilique est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il rougit le tournesol.

Les citranilates ont pour formule générale : $MO,C^{24}H^{10}AzO^9$.

Le citranilate d'argent, $AgO,C^{24}H^{10}AzO^9$, s'obtient en versant une solu-

tion aqueuse d'azotate d'argent dans une solution alcoolique d'acide citranilique neutralisée par l'ammoniaque, On filtre pour séparer un précipité blanc, et la liqueur laisse bientôt déposer le citranilate sous la forme de globules cristallins.

L'acide citranilique est préparé en maintenant en fusion, à 140° ou 150°, le citrate suracide d'aniline. Quand il ne se dégage plus d'eau, on laisse refroidir; on obtient ainsi une masse cristalline qu'on dissout dans l'eau; on traite la solution par le charbon animal, puis on l'abandonne à l'évaporation spontanée. On purifie les cristaux qui se déposent en les soumettant à de nouvelles cristallisations. (M. PEBAL.)

ACIDE CITROBIANILIQUE $C^{36}H^{18}Az^2O^{10}$.

L'acide citrobianilique, ou *phénylcitrobiamique*, cristallise dans l'alcool en aiguilles groupées concentriquement. Soumis à l'action de la chaleur, il entre en fusion à 153°, en perdant de l'eau et se transformant en citrobianile. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Le citrobianilate de baryte, $BaO,C^{36}H^{17}Az^2O^9$, et le citrobianilate d'argent, $AgO,C^{36}H^{17}Az^2O^9$, s'obtiennent facilement par double décomposition.

L'acide citrobianilique se prépare en traitant le citrobianile avec de l'ammoniaque. Il se forme ainsi du citrobianilate d'ammoniaque dont on précipite l'acide citrobianilique en versant de l'acide chlorhydrique dans la solution. On le fait ensuite recristalliser dans l'alcool.

(M. PEBAL.)

L'*acide citrobiamique* n'a pas encore été obtenu.

CITROBIANILE. $C^{36}H^{16}Az^2O^8$.

Le citrobianile (*phénylcitrimide*) cristallise en tables hexagones. Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il rougit le tournesol.

L'ammoniaque le convertit à chaud en acide citrobianilique.

Le citrobianile est un produit secondaire de la préparation de la citranilide. On le purifie par cristallisation. (M. PEBAL.)

La *citrimide* n'est pas connue.

ACIDE ACONITANILIQUE. $C^{24}H^9AzO^8$.

L'acide aconitanilique (*acide phényl-aconitamique*) cristallise en pe-

tites aiguilles jaunes. Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

L'aconitanilate d'argent, $AgO,C^{24}H^{8}AzO^{7}$, se précipite en flocons rosés lorsqu'on verse de l'azotate d'argent dans une solution d'acide aconitanilique dans l'ammoniaque faible.

Il suffit, pour obtenir l'acide aconitanilique, de faire réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide citranilique, et de traiter le produit par l'eau. On obtient ainsi une masse molle qui cristallise dans l'eau bouillante sous la forme de petites aiguilles jaunes qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. (M. PEBAL.)

ACONITOBIANILE. $C^{36}H^{14}Az^{2}O^{6}$.

L'aconitobianile (*phénylaconitimide*) cristallise en fines aiguilles d'un jaune-paille. Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

Si l'on chauffe l'aconitobianile avec de l'ammoniaque, dans un tube scellé à la lampe, on obtient une solution dont l'acide chlorhydrique précipite des flocons insolubles dans l'eau, très solubles dans l'ammoniaque.

L'aconitobianile se produit lorsqu'on chauffe à 130° un mélange d'acide aconitique et d'aniline. Lorsqu'on fait réagir l'oxychlorure de citryle sur l'aniline, on obtient encore de l'aconitobianile. On le purifie par des cristallisations dans l'alcool. (M. PEBAL.)

ITACONANILIDE. $C^{34}H^{16}Az^{2}O^{4}$.

L'itaconanilide (*phénylitaconamide*) cristallise en larges paillettes, légères et tendres, d'un éclat nacré, rappelant celui des acides gras. Elle entre en fusion à 185°, puis se sublime si elle est en petite quantité.

Elle est presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante; mais l'alcool et l'éther la dissolvent aisément.

Chauffée avec des acides ou une dissolution de potasse, elle ne se décompose pas. L'acide sulfurique concentré la dissout en prenant une couleur brune ; si l'on verse de l'eau dans cette dissolution, on en précipite l'itaconanilide non altérée.

Lorsqu'on traite l'itaconanilide par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés, elle se dissout; lorsqu'on verse de l'eau dans cette dissolution, il s'en précipite une poudre amorphe d'un jaune pâle, insoluble dans l'eau et l'alcool. Cette poudre est de l'itaconanilide de quintinitric.

L'itaconanilide se produit lorsque l'on chauffe dans une cornue un mélange d'acide itaconique et d'anilide en excès. A 182°, il distille de l'eau et l'excès d'aniline. Il reste un résidu formé en grande partie d'itaconanilide qu'il suffit de purifier par des cristallisations dans l'alcool bouillant.

Dans la réaction du chlorure de pyrocitryle sur l'aniline, il se forme aussi de l'itaconanilide. (M. GOTTLIEB.)

ACIDE ITACONANILIQUE. $C^{20}H^{11}AzO^6$.

L'acide itaconanilique, ou *acide phénylitaconamique*, cristallise en larges aiguilles incolores. Il entre en fusion à 189° en se décomposant partiellement. Si l'on continue à chauffer, vers 260°, il se décompose; il distille de l'eau, du citraconanile, de l'acide citraconique, et il reste un résidu formé d'itaconanilide et d'acide itaconique.

Cet acide est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Le chlorure de chaux ne colore pas sa solution.

L'acide itaconanilique forme avec les bases des sels représentés par la formule générale : $MO,C^{22}H^{10}AzO^5$. Lorsqu'on verse un acide fort dans la solution d'un itaconanilate, on obtient un précipité cristallin d'acide itaconanilique.

La préparation de l'acide itaconanilique est facile, il suffit d'ajouter de l'aniline à une solution d'acide itaconique et d'évaporer à siccité. Le résidu est chauffé un peu au-dessus de 100°, puis repris par l'eau bouillante; la solution filtrée laisse déposer des cristaux d'acide itaconanilique en se refroidissant. (M. GOTTLIEB.)

CITRACONIMIDE. $C^{10}H^5AzO^4$.

La citraconimide constitue une masse amorphe, huileuse, d'un jaune d'ambre. Elle est insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante; cette dissolution de citraconimide forme une masse poisseuse qui, en se refroidissant, laisse déposer la partie dissoute sous la forme de gouttelettes qui finissent par se solidifier.

La citraconimide est déliquescente. Lorsqu'on la traite par l'ammoniaque bouillante, elle paraît se convertir en citraconamate d'ammoniaque.

La citraconimide prend naissance lorsque l'on chauffe à 180° le citraconate neutre d'ammoniaque obtenu en évaporant à siccité une dissolution d'acide citraconique dans l'ammoniaque en excès.

ACIDE CITRACONANILIQUE. $C^{22}H^{11}AzO^6$.

L'acide citraconanilique (*acide phénylcitraconamique*) forme de petits cristaux brillants. Il est très peu soluble dans l'eau.

Cet acide est très peu stable; lorsqu'on le fait fondre, il se dédouble en citraconanile et en eau.

Quand on verse de l'azotate d'argent dans une solution d'acide citra-

conanilique saturé par l'ammoniaque, on obtient un précipité blanc qui noircit rapidement, surtout si l'on fait bouillir la liqueur; la solution ne renferme plus alors que du citraconate d'argent. De même, lorsqu'on cherche à préparer du citraconanilate de baryte, en faisant chauffer une solution d'acide citraconanilique avec du carbonate de baryte, on n'obtient que du citraconate de baryte.

L'acide citraconanilique est obtenu en faisant bouillir pendant un quart d'heure du citraconanile avec de l'ammoniaque étendue. On prépare ainsi une solution de citraconanilate d'ammoniaque; on y verse un excès d'acide acétique, l'acide citraconanilique se dépose sous la forme d'un précipité cristallin mêlé de citraconanile. On lave ce précipité à l'eau froide, puis on le dissout à chaud dans un mélange à parties égales d'éther et d'alcool à 80 centièmes. Les premiers cristaux que cette solution dépose sont de l'acide citraconanilique pur. (M. GOTTLIEB.)

ACIDE CITRACODINITRANILIQUE. $C^{22}H^{9}(AzO^{4})^{2}AzO^{6}$.

L'acide citracodinitranilique, nommé aussi *acide dinitrophénylcitraconamique*, cristallise en larges aiguilles légèrement jaunâtres.

Le citracodinitranilate d'argent se présente sous la forme de paillettes d'un jaune pâle.

On obtient l'acide citracodinitranilique en faisant bouillir pendant peu de temps le citracodinitraline avec une solution étendue de carbonate de soude. Il se produit ainsi du citracodinitranilate de soude qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité jaune cristallin d'acide citracodinitranilique. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

CITRACONANILE. $C^{22}H^{9}AzO^{4}$.

Le citraconanile (*phénylcitraconimide*) se présente sous forme d'aiguilles incolores. Chauffé à 96°, il entre en fusion; au-dessus de 100°, il se volatilise s'il est en petite quantité. Sa vapeur excite la toux et possède une odeur de roses.

Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en brun rouge; l'eau le précipite non altéré de cette dissolution.

Pour obtenir le citraconanile, on mélange de l'acide citraconique anhydre avec de l'aniline, et l'on maintient pendant quelque temps ce mélange au bain-marie; il se prend bientôt en une masse cristalline de citraconanile.

Le citraconanile se produit aussi lorsqu'on chauffe un mélange d'acide mésaconique et d'aniline.

Préparé par l'un ou l'autre de ces procédés, le citraconanile est souillé

par des traces d'une matière poisseuse dont on le débarrasse en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante. (M. GOTTLIEB.)

CITRACONIODANILE. $C^{22}H^{8}IAzO^{4}$.

Le citraconiodanile (*iodophénylcitraconimide*) cristallise en aiguilles fines et légèrement jaunâtres. Soumis à l'action de la chaleur, il entre en fusion en se décomposant partiellement, tandis qu'une certaine quantité se sublime. Il est très soluble dans l'alcool.

Ce corps se produit lorsqu'on soumet à l'ébullition un mélange d'iodaniline et d'acide citraconique en excès. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

CITRACODINITRANILE. $C^{22}H^{7}(AzO^{4})^{2}AzO^{4}$.

Le citracodinitranile (*dinitrophénylcitraconimide*) constitue un corps qui se présente sous forme d'aiguilles incolores réunies par groupes concentriques; il entre en fusion lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, puis se décompose avec explosion.

Il est très soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau.

Traité par le carbonate de soude, il produit d'abord du citracodinitranilate de soude, et se décompose ensuite en dinitraniline et citraconate de soude. Les acides n'agissent pas sur le citracodinitranile.

On obtient le citracodinitranile en ajoutant peu à peu du citraconanile dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique contenu dans un vase entouré de glace. On verse ensuite la dissolution dans de l'eau refroidie à 0°, afin d'en précipiter le citracodinitranile.

Le produit, bien lavé à l'eau froide, est dissous dans l'alcool bouillant; cette solution fournit des aiguilles jaunes, qu'on obtient incolores en les redissolvant et décolorant la solution par le charbon animal.

(M. GOTTLIEB.)

ACIDE MALIQUE. $C^{8}H^{4}O^{8},2HO$.

C^{8}	600,00		35,82
H^{4}	50,00		2,98
O^{8}	800,00		47,76
$2(HO)$	225,00		13,44
	1675,00		100,00

L'acide malique, semblable à l'acide tartrique, est connu depuis les travaux de M. Pasteur sous deux états : l'un agit sur la lumière polarisée, et est nommé *acide malique actif;* l'autre n'exerce aucune action, et est appelé *acide malique inactif.* Nous examinerons successivement ces deux modifications de l'acide malique.

ACIDE MALIQUE ACTIF.

HISTORIQUE. — Cet acide a été découvert par Scheele en 1785.

PROPRIÉTÉS. — L'acide malique actif se présente sous la forme de mamelons qui sont composés de prismes à quatre ou à six faces réunis en faisceaux. Ces cristaux sont déliquescents à l'air; ils n'ont pas d'odeur; leur saveur est acide et agréable; ils se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool.

La dissolution aqueuse d'acide malique dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. On ne peut la saturer exactement par les carbonates alcalino-terreux, si ce n'est par le carbonate de magnésie. Elle ne trouble ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte, ni les dissolutions d'azotate de plomb, d'argent et de mercure. Elle précipite l'acétate de plomb et réduit les sels d'or.

Soumis à l'action d'une température graduellement croissante, l'acide malique fond à 83°, se décompose vers 176°, et se transforme : 1° en deux acides isomériques, l'acide maléique et l'acide fumarique; 2° en acide malique anhydre. (PELOUZE.)

L'acide azotique concentré attaque à chaud l'acide malique et le convertit d'abord en acide fumarique, puis en acide oxalique. (HAGEN.)

L'acide sulfurique concentré et bouillant décompose l'acide malique. Dans cette réaction, il se dégage de l'hydrogène et un produit huileux dont la saveur est astringente.

Si l'on chauffe de l'acide malique avec un excès d'hydrate de potasse à une température de 150°, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse :

$$\underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Acide malique.}} + 3(KO,HO) = \underbrace{2(KO,C^2O^3)}_{\text{Oxalate de potasse.}} + \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + 2HO + 2H.$$

Lorsqu'on fait agir du brôme sur un mélange d'acide malique et de potasse, on obtient du bromoforme. (M. CAHOURS.)

Les ferments convertissent l'acide malique en un mélange d'acide succinique et d'acide butyrique. (M. DESSAIGNES.)

ÉTAT NATUREL. — L'acide malique se rencontre en abondance dans l'organisation végétale, soit seul, soit combiné avec les bases. Il existe dans presque tous les fruits rouges, dans les pommes, les prunelles, les prunes vertes et les groseilles vertes, les poires, les baies de sureau, le sorbier, la pulpe de tamarin, l'épine-vinette, les feuilles de joubarbe, l'ananas, le tabac, l'épinard, la gaude, l'absinthe, etc.

PRÉPARATION. — On prépare l'acide malique en précipitant les sucs végétaux qui le contiennent, et surtout le suc de sorbier, par de l'acétate de plomb. Le malate de plomb est peu soluble dans l'eau froide; on

peut le laver à grande eau et le décomposer ensuite par l'hydrogène sulfuré. Pour obtenir de l'acide malique pur, on doit purifier préalablement le malate de plomb en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante.

L'acide malique forme avec l'ammoniaque un sel acide, qui cristallise avec une grande facilité, et peut servir à la purification de l'acide malique. Dans ce but, on décompose d'abord le malate de plomb brut par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de plomb, que l'on sépare par la filtration ; l'acide malique reste dans la liqueur. On partage cette dissolution en deux parties égales : l'une est saturée complétement par du carbonate d'ammoniaque ; puis on ajoute dans la liqueur l'autre partie qui avait été mise en réserve. On évapore jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux de bimalate d'ammoniaque que l'on purifie par des cristallisations réitérées. Le sel d'ammoniaque est ensuite décomposé par l'acétate de plomb ; il se précipite du malate de plomb qu'on lave à l'eau froide et qu'on décompose par l'acide sulfhydrique. On obtient ainsi de l'acide malique très pur.

On peut retirer l'acide malique du tabac : 1 kilogramme de tabac desséché fournit aisément 35 à 40 grammes de bimalate d'ammoniaque.

(M. Goupil.)

Le malate de chaux, qui existe dans les végétaux, surtout dans les baies de sorbier, peut servir à préparer l'acide malique. On recueille dans ce but le fruit au mois d'août, lorsqu'il n'est pas encore mûr ; on l'écrase et l'on en exprime le jus. La liqueur, saturée par la chaux, est portée à l'ébullition ; elle laisse bientôt déposer du malate neutre de chaux. On lave ce sel à l'eau froide, et on l'introduit dans un mélange de 1 partie d'acide azotique et de 10 parties d'eau, qu'on a porté à l'ébullition ; la liqueur laisse déposer par le refroidissement des cristaux incolores de malate acide de chaux. Ce sel, traité par l'acétate de plomb, donne le malate de plomb qui sert à la préparation de l'acide malique.

Une infusion de sumac, abandonnée à elle-même pendant quelques semaines, laisse déposer une abondante cristallisation de bimalate de chaux. Ce sel, traité comme nous l'avons dit précédemment, donne de l'acide malique. (M. Kœchlin.)

On obtient encore l'acide malique actif, en faisant agir l'acide azoteux sur l'asparagine ou l'acide aspartique actif. (M. Piria.)

ACIDE MALIQUE INACTIF.

Historique. — Les propriétés optiques de cet acide sont connues depuis les intéressants travaux de M. Pasteur, à qui l'on doit également le procédé de préparation de ce corps.

Propriétés. — L'acide malique inactif cristallise sous la forme de mamelons. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, mais ne tombent pas en déliquescence comme ceux de l'acide malique actif. Ils fondent

à 133° et se décomposent à une température plus élevée, en donnant naissance aux mêmes acides pyrogénés (*acides maléique* et *fumarique*) que l'acide malique actif.

PRÉPARATION. — Pour obtenir l'acide malique inactif, on fait réagir l'acide azoteux sur l'acide aspartique inactif. La liqueur est saturée par de l'ammoniaque, puis on y verse de l'acétate de plomb.

Le malate de plomb qui se précipite est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. On le met ensuite en suspension dans de l'eau, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. Il se forme du sulfure de plomb, et l'acide malique est mis en liberté. La dissolution, filtrée et convenablement évaporée, dépose des cristaux mamelonnés d'acide malique inactif.

MALATES.

L'acide malique étant bibasique, les malates neutres ont pour formule $(MO)^2,C^8H^4O^8$, et les malates acides ou bimalates $MO,HO,C^8H^4O^8$.

Plusieurs malates se rencontrent dans l'organisation végétale : les fruits acides renferment presque tous du malate de potasse, de chaux ou de magnésie.

L'acide que l'on extrait de ces malates naturels exerce une action sur la lumière polarisée, et tous les sels auxquels ils donnent naissance possèdent la même propriété. A chacun de ces malates actifs correspond un malate inactif, ayant la même composition et se formant dans les mêmes conditions.

La constitution des malates a été établie par les travaux successifs de MM. Liebig, Richardson, Merzdorff et Hagen.

Malate de potasse. — Ce sel est incristallisable, très déliquescent à l'air, et insoluble dans l'alcool.

Bimalate de potasse. — Le bimalate de potasse est cristallin, inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Malate de soude. — Ce composé est amorphe et déliquescent.

Bimalate de soude. — Le bimalate de soude est cristallin, très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Malate d'ammoniaque. — Cette combinaison ammoniacale est incristallisable et très soluble dans l'eau.

Bimalate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^4O^8$. — Le bimalate d'ammoniaque cristallise sous la forme de prismes droits rhomboïdaux ; l'angle du biseau est de 120° 30′, et les angles de face sont de 137° et 159° 25′.

(M. GOUPIL.)

Ces cristaux se clivent facilement; ils possèdent parfois des facettes hémiédriques.

Le bimalate d'ammoniaque se dissout dans l'eau. La dissolution aqueuse de ce sel dévie vers la gauche le plan de polarisation. Dissous dans l'acide azotique, le bimalate d'ammoniaque dévie vers la droite la lumière polarisée. Soumis à l'action d'une température de 160°, le bimalate d'ammoniaque perd de l'eau et laisse un résidu de *fumarimide*.

Le bimalate d'ammoniaque actif se combine avec le bitartrate d'ammoniaque droit.

Pour obtenir le bimalate d'ammoniaque, on neutralise par du carbonate d'ammoniaque la moitié d'une dissolution d'acide malique, et, après l'avoir mélangée avec la partie mise en réserve, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse.

Le bimalate d'ammoniaque inactif se prépare de la même manière : les cristaux qu'on obtient en premier lieu sont anhydres; ils ont absolument la même forme que les cristaux du bimalate actif, seulement leurs faces sont couvertes de stries et beaucoup moins nettes. De plus, ils ne présentent aucune trace d'hémiédrie.

Les eaux mères dans lesquelles se sont formés ces premiers cristaux laissent déposer par l'évaporation spontanée un bimalate inactif, ayant la composition suivante : $(AzH^3,HO),HO,C^8H^4O^8,2HO$. Ce sel affecte une tout autre forme que le bimalate anhydre dont nous venons de parler. Ses cristaux sont très limpides, et n'offrent pas de facettes hémiédriques.

Le bimalate d'ammoniaque inactif, soumis à l'action de la chaleur, donne les mêmes produits que le bimalate actif.

Malates de lithine. — Le malate neutre et le bimalate de lithine sont incristallisables.

Malate de baryte. $(BaO)^2,C^8H^4O^8,4HO$. — Le malate de baryte s'obtient en saturant à froid de l'acide malique par du carbonate de baryte. La liqueur, évaporée dans le vide, dépose des lames transparentes qui sont très solubles dans l'eau, et perdent, à 220°, 10 pour 100 environ de leur eau de cristallisation. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de ce sel, il se déshydrate complétement, et le malate anhydre qui se produit, étant insoluble dans l'eau, se précipite sous la forme de croûtes blanches amorphes.

Le malate de baryte anhydre est soluble dans une eau légèrement additionnée d'acide azotique; l'ammoniaque ne le précipite pas de cette dissolution.

Bimalate de baryte. — Ce sel est incristallisable et très soluble dans l'eau.

Malate de strontiane. $(StO)^2,C^8H^4O^8,2HO$ (à 100°). — Ce malate se présente sous deux aspects différents. On l'obtient sous la forme d'une

masse cristalline quand on évapore une dissolution d'acide malique et de strontiane. Il se dépose sous la forme de mamelons lorsqu'on fait cristalliser une dissolution de carbonate de strontiane dans de l'acide malique.

Bimalate de strontiane. — Ce sel est cristallin, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. On l'obtient en versant de l'acide malique dans une dissolution de malate neutre de strontiane.

Malate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^4O^8$. — Le malate neutre de chaux s'obtient sous différentes formes et avec diverses quantités d'eau.

Lorsqu'on neutralise de l'acide malique par de l'eau de chaux, la liqueur, évaporée dans le vide, dépose des lames brillantes d'un malate de chaux qui contient 4 équivalents d'eau de cristallisation. Ce sel perd 2 équivalents d'eau à 100°, et abandonne le reste à 180°. Il est très soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de sa dissolution sous la forme de flocons blancs. Quand on fait bouillir une dissolution aqueuse de ce malate de chaux, il se transforme en un malate à 2 équivalents d'eau, peu soluble, qui se précipite sous la forme d'une poudre grenue blanche.

On obtient le même sel grenu en faisant bouillir une dissolution d'acide malique dans laquelle on a ajouté un excès de craie pulvérisée.

Un mélange de malate neutre de soude et de chlorure de calcium, abandonné à lui-même, laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux grenus de malate neutre de chaux.

Si l'on verse un sel de chaux, puis un excès d'ammoniaque caustique dans une dissolution de bimalate d'ammoniaque, il se dépose des cristaux brillants d'un malate de chaux contenant 5 équivalents d'eau.

Il se forme un malate neutre de chaux, contenant 6 équivalents d'eau de cristallisation, lorsqu'on sature par un carbonate alcalin une dissolution de bimalate de chaux. Ce sel dépose en cristaux durs et brillants; il perd à 100° le tiers de son eau de cristallisation, et se déshydrate complétement à 150°.

Le même sel se forme quand on abandonne à lui-même le malate grenu encore humide. (MM. Dessaignes et Chautard.)

Enfin une dissolution ammoniacale de bimalate de chaux, convenablement évaporée, dépose, au bout de vingt-quatre heures, une abondante cristallisation d'un malate de chaux dont les cristaux sont hémiédriques, et qui dévie vers la droite le plan de polarisation. Ce sel est à peine soluble dans l'eau; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique.

Quand on place du malate de chaux sous une couche d'eau et dans un vase couvert par une feuille de papier, ce sel se convertit en succinate de chaux. L'hiver, cette transformation est accompagnée d'un dépôt de carbonate de chaux cristallisé, et de la production d'une matière mucilagineuse. L'été, il se forme des cristaux aiguillés de succinate de chaux, que des bulles de gaz, partant des couches inférieures du liquide, soulèvent au-dessus du malate non décomposé. (M. Dessaignes.)

On accélère la décomposition du malate de chaux en ajoutant dans l'eau, soit un peu de levûre de bière, soit une petite quantité de fromage en putréfaction. Il se forme alors de l'acide acétique et de l'acide carbonique :

$$\underbrace{3(C^8H^4O^8,2HO)}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{2(C^8H^3O^5,3HO)}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}} + 4CO^2 + 2HO.$$

Si cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, la production de ce gaz doit être attribuée à une période de décomposition dans laquelle l'acide succinique se convertit en acide butyrique :

$$\underbrace{2(C^8H^4O^8,2HO)}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} + 8CO^2 + 4H.$$

Il se dégage encore, dans cette seconde phase de décomposition, une huile essentielle incolore, très soluble dans l'eau, et dont l'odeur agréable rappelle celle des pommes. (M. Liebig.)

Il se produit aussi, dans la fermentation du malate de chaux, une certaine quantité de lactate de la même base. (M. Kohl.)

Sous l'influence de la chaleur, le perchlorure de phosphore réagit sur le malate de chaux : un chlorure organique et de l'oxychlorure de phosphore distillent. Le produit de la réaction, soumis à la rectification, laisse distiller l'oxychlorure de phosphore à 110°; au-dessus de 170°, il se dégage de l'acide chlorhydrique et un liquide incolore, mobile, plus dense que l'eau, et qui réagit énergiquement sur l'alcool en formant un produit éthéré. Avec l'ammoniaque, ce nouveau composé donne naissance à une substance blanche presque insoluble dans l'eau. Exposé pendant quelques jours à l'air humide, il se convertit en une masse cristalline. Par l'action de l'eau bouillante, il donne de l'acide chlorhydrique, et le liquide laisse déposer en se refroidissant des cristaux semblables aux précédents. Ces cristaux sont de l'acide fumarique, $C^8H^4O^8$. Le chlorure qui donne cet acide constitue le *chlorure de fumaryle* $C^8H^2O^4Cl^2$. L'éther formé par l'action de l'alcool sur ce chlorure, au contact de l'ammoniaque, donne de la fumarimide.

En réagissant sur l'acide malique, le perchlorure de phosphore produit d'abord de l'acide fumarique qui se convertit ensuite en chlorure de fumaryle :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^3O^4\\H^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide malique.}} O^6 + PhCl^5 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide fumarique.}} O^4 + PhCl^3O^2 + 2HCl.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide fumarique.}} O^4 + 2PhCl^5 = \underbrace{(C^8H^2O^4),Cl^2}_{\text{Chlorure de fumaryle.}} + 2PhCl^3O^2 + 2HCl.$$

(MM. Perkin et Duppa.)

Bimalate de chaux. $CaO,HO,C^8H^4O^8,8HO$. — Le bimalate de chaux existe dans les végétaux : le tabac, les baies de *Rhus glabrum* ou *copallinum*, les tiges du *Geranium zonale*, et surtout les baies de sorbier en contiennent une assez grande quantité. On l'extrait en général de ce dernier fruit : dans ce but, on exprime, à l'aide d'une presse, le suc des baies de sorbier, et, après l'avoir saturé par de la chaux, on le porte à l'ébullition. Il se précipite bientôt du malate neutre de chaux ; ce sel est lavé à l'eau froide, puis dissous à chaud dans de l'acide azotique étendu de dix fois son volume d'eau. La liqueur dépose, en se refroidissant, des cristaux de bimalate de chaux en beaux prismes incolores et d'une limpidité parfaite. Les cristaux qui proviennent de dissolutions aqueuses pures ne présentent jamais trace d'hémiédrie ; ceux qui se déposent dans l'acide azotique étendu portent quatre facettes hémiédriques ; enfin le sel qui cristallise dans l'acide azotique concentré offre des facettes hémiédriques si développées, que les faces ordinaires du cristal disparaissent presque entièrement. Le bimalate de chaux se dissout dans 50 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Il perd environ 22 pour 100 d'eau à 100°, et se déshydrate complétement vers 180°.

Le sel inactif cristallise sous la même forme que le bimalate actif : les angles, le sens du clivage, sont absolument les mêmes, seulement le sel inactif n'est jamais hémiédrique. On l'obtient en faisant dissoudre le malate neutre de chaux inactif dans l'acide azotique.

Il existe des malates doubles de chaux et de potasse, de chaux et de soude, de chaux et d'ammoniaque, que l'on obtient en saturant des dissolutions de bimalate de chaux par les alcalis. (Braconnot.)

Malate de magnésie. $(MgO)^2,C^8H^4O^8,10HO$. — Le malate de magnésie cristallise en prismes droits rhomboïdaux. Ces cristaux prennent à 100° la composition suivante : $(MgO)^2,C^8H^4O^8,2HO$; ils sont solubles dans 28 parties d'eau environ.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une dissolution de malate de magnésie, ce sel se précipite sous la forme de flocons blancs, anhydres, qui prennent une consistance pâteuse quand on les soumet à l'action de la chaleur.

Pour obtenir le malate de magnésie, on fait bouillir une dissolution d'acide malique, dans laquelle on a mis en suspension un léger excès de magnésie. La liqueur, filtrée et évaporée jusqu'à pellicule, dépose, en se refroidissant, des cristaux de malate de magnésie.

Bimalate de magnésie. $MgO,HO,C^8H^4O^8,4HO$. — Le bimalate de magnésie cristallise sous la forme de prismes aplatis, qui perdent 2 équivalents d'eau à 100°, et entrent en fusion à une température élevée.

Il suffit, pour obtenir le bimalate de magnésie, de saturer par du carbonate de magnésie la moitié d'une dissolution d'acide malique, et, après

avoir ajouté dans la liqueur l'acide mis en réserve, d'évaporer jusqu'à cristallisation.

Malate d'alumine. — L'acide malique forme avec l'alumine un sel gommeux, acide aux réactifs et très soluble dans l'eau. La potasse et l'ammoniaque ne le précipitent pas de sa dissolution.

Il existe un malate d'alumine basique; ce sel est à peine soluble dans l'eau.

Malate d'yttria. $(YO)^2,C^8H^4O^8,2HO$. — Ce sel se présente sous la forme de grains blancs ou de petits mamelons. Chauffé à 110°, il ne perd pas son eau de cristallisation. Il se dissout dans 74 parties d'eau.

Lorsqu'on dissout du malate d'yttria dans l'acide malique, on obtient du bimalate d'yttria pur. Cette solution dépose du malate neutre par la concentration.

On obtient le malate d'yttria en délayant du carbonate d'yttria dans de l'acide malique étendu d'eau, ou en versant un malate alcalin dans un sel d'yttria. (M. Berlin.)

Malate de manganèse. — Ce sel est incristallisable et très soluble dans l'eau. On l'obtient en saturant de l'acide malique par du carbonate de manganèse.

Bimalate de manganèse. — Le bimalate de manganèse forme des cristaux roses, transparents. Ce sel est soluble dans 41 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Pour l'obtenir, on verse de l'acide malique dans une dissolution de malate neutre de manganèse. Le précipité blanc qui se forme est lavé rapidement à l'eau froide, puis redissous dans l'eau bouillante. Il cristallise par le refroidissement.

Malates de fer. — On connaît un malate et un bimalate de fer : ces deux sels sont bruns, gommeux, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Les sels de peroxyde de fer dans lesquels on ajoute de l'acide malique ne sont plus précipités par les alcalis.

Malate de zinc. $(ZnO)^2,C^8H^4O^8,6HO$. — Le malate de zinc s'obtient en neutralisant une dissolution d'acide malique par du carbonate de zinc.

Si la saturation a été opérée à une température inférieure à 30°, la liqueur dépose par l'évaporation de petits cristaux brillants contenant 6 équivalents d'eau, et qui deviennent anhydres à 100°.

Lorsqu'on sature une dissolution bouillante d'acide malique par du carbonate de zinc, la liqueur, filtrée et suffisamment concentrée, dépose par le refroidissement des cristaux contenant encore 6 équivalents d'eau, mais d'une tout autre forme que les précédents. Ce sont des prismes

raccourcis, durs et brillants, terminés par un biseau ou par une face droite. Ces prismes sont solubles dans 55 parties d'eau froide et dans 10 parties d'eau bouillante. Ils retiennent encore 1 $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau à 100°.

La dissolution aqueuse du malate de zinc actif dévie vers la droite le plan de polarisation.

Sous-malate de zinc. $(ZnO)^3,C^8H^4O^8,4HO$. — Ce sous-sel se produit quand on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution d'acide malique, dans laquelle on a ajouté du carbonate de zinc. La liqueur se prend par le refroidissement en une masse blanche, gélatineuse, qui devient rapidement grenue lorsqu'on la met en suspension dans de l'eau bouillante.

Le malate de zinc basique, chauffé à 200°, se transforme partiellement en fumarate de zinc.

Bimalate de zinc. $ZnO,HO,C^8H^4O^8,4HO$. — Le sel acide cristallise en octaèdres aigus, à base carrée. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, fondent dans leur eau de cristallisation, et, lorsque cette eau s'est dégagée, se convertissent en une masse gommeuse.

Pour obtenir le bimalate de zinc, on ajoute de l'acide malique à une dissolution de malate neutre de zinc, puis on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation. Le sel ainsi obtenu doit être lavé avec de l'alcool.

Malates d'étain. — Le malate et le bimalate d'étain sont incristallisables, déliquescents, et très solubles dans l'eau.

Malate de plomb. $(PbO)^2,C^8H^4O^8,6HO$. — Le malate de plomb est le précipité blanc, caillebotté, que l'on obtient en versant de l'acétate de plomb dans une dissolution de malate d'ammoniaque ou de malate de chaux.

Ce sel présente la propriété curieuse de passer du jour au lendemain, avec ou sans le contact de l'eau, de l'état amorphe à l'état cristallin. Ce caractère distingue l'acide malique des autres acides. Le malate de plomb cristallisé affecte la forme d'aiguilles quadrilatères, qui partent d'un centre commun.

Le malate de plomb se dissout à peine dans l'eau froide; il est plus soluble dans l'eau chaude, l'acide azotique, l'acide acétique, l'acide malique et l'acétate de plomb.

Une dissolution aqueuse de malate de plomb, saturée à l'ébullition, dépose ce sel par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles fines et brillantes.

Lorsqu'on traite un excès de malate de plomb par l'eau bouillante, la partie du sel qui ne se dissout pas, entre en fusion et se convertit en une masse transparente et poisseuse.

Le malate de plomb amorphe perd son eau de cristallisation par une

simple dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique. Le même sel, cristallisé, se dessèche plus difficilement, et n'abandonne les dernières traces d'eau qu'à une température de 150°. Le malate de plomb, qui entre en fusion dans l'eau bouillante, ne fond pas dans une étuve dont la température dépasse 100°, et conserve encore sa forme cristalline après avoir perdu son eau de cristallisation. Vers 170°, il devient opaque et prend un aspect lanugineux; enfin il se décompose à 220°, et se convertit en fumarate de plomb.

La seule différence qui existe entre le malate de plomb actif et le malate inactif de la même base, c'est que ce dernier met plus de temps à devenir cristallin; ce caractère peut servir à distinguer les deux sels : si on les dissout ensemble dans de l'eau bouillante, le malate actif cristallise au bout de vingt-quatre heures en houppes brillantes, tandis que le malate inactif se dépose à l'état amorphe sur les parois du vase. Ce n'est qu'au bout de quelques jours que ce précipité amorphe disparaît et se trouve remplacé par des aiguilles parfaitement semblables à celles du malate de plomb actif.

Malate de plomb basique. $(PbO)^4,C^8H^4O^8$. — Le malate de plomb basique est incristallisable. Ce sel se dissout à peine dans l'eau; toutefois il est assez soluble pour que ses fragments humides ramènent au bleu le papier rouge de tournesol. Il se dissout dans l'acétate de plomb.

Le malate de plomb basique n'est pas fusible dans l'eau pure et bouillante, mais il entre aisément en fusion dans une eau additionnée d'acide acétique : ceci tient évidemment à ce qu'il se convertit en sel neutre.

Pour obtenir le malate de plomb basique, on verse de l'acétate de plomb dans un malate additionné d'ammoniaque, ou bien on fait digérer du malate neutre de plomb avec de l'ammoniaque.

Malate d'antimoine et de potasse. — Ce sel est cristallin; on le prépare en saturant du bimalate de potasse par de l'oxyde d'antimoine.

Malate d'antimoine et d'ammoniaque. — Le malate d'antimoine et d'ammoniaque forme de gros cristaux dans lesquels les facettes hémiédriques sont très développées.

Pour obtenir ce sel, on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution de bimalate d'ammoniaque dans laquelle on a ajouté de l'oxyde d'antimoine. La liqueur filtrée abandonne, par l'évaporation spontanée, de beaux cristaux de malate d'antimoine et d'ammoniaque. (M. Pasteur.)

Malates de mercure. — La composition des malates de mercure n'a pas été déterminée.

Lorsqu'on fait digérer du protoxyde de mercure avec de l'acide malique, on obtient une poudre cristalline qui se décompose par un contact prolongé avec de l'eau bouillante; le même sel se produit quand on mélange des dissolutions de malate neutre de potasse et d'azotate de protoxyde de mercure.

Si l'on fait bouillir une dissolution d'acide malique, dans laquelle on a ajouté du bi-oxyde de mercure, la liqueur filtrée dépose par le refroidissement de petits cristaux acides au papier de tournesol et solubles dans l'eau.

Lorsque le bi-oxyde de mercure est en excès, on obtient en outre un sous-sel insoluble et de couleur jaune. (M. HARFF.)

Malate d'argent. $(AgO)^2,C^8H^4O^8$. — Le malate d'argent est le précipité blanc grenu, que l'on produit en versant de l'azotate d'argent dans du malate ou du bimalate d'ammoniaque.

Ce sel, soumis à la dessiccation, prend une teinte jaunâtre; lorsqu'on le chauffe fortement, après l'avoir desséché, il fond, se boursoufle, et finit par se décomposer en laissant un résidu d'argent métallique.

On n'a pas encore obtenu le bimalate d'argent.

DISTILLATION DE L'ACIDE MALIQUE.

L'acide malique, chauffé sans précaution, donne les produits ordinaires de la distillation des matières organiques, c'est-à-dire de l'eau, des gaz inflammables, de l'acide acétique, du goudron, etc., et un résidu de charbon; mais lorsqu'on expose l'acide malique à l'action d'une chaleur convenablement ménagée, il se dédouble, au contraire, d'une manière très simple. (PELOUZE.)

Quand on introduit quelques grammes d'acide malique dans une cornue placée dans un bain d'huile, dont on élève la température à 200° environ, l'acide malique se décompose rapidement en eau et en un acide volatil qui passe dans le récipient. On a donné le nom d'*acide maléique* à cet acide. Il a pour composition : $C^8H^2O^6,2HO$, et ne diffère de l'acide malique que par 2 équivalents d'eau.

Lorsqu'on distille rapidement l'acide maléique, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en acide maléique anhydre : $C^8H^2O^6$.

Mais si, au lieu de porter rapidement l'acide maléique à une température capable de le sublimer, on le maintient pendant quelque temps à quelques degrés seulement au-dessus de son point de fusion, c'est-à-dire entre 130° et 140°, on obtient un nouvel acide, découvert par M. Lassaigne, parmi les produits de la distillation de l'acide malique, et trouvé plus tard dans la fumeterre. Cet acide a été nommé *acide fumarique* ou *paramaléique*.

La transformation de l'acide maléique en acide fumarique n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz ou de vapeurs : c'est une modification isomérique. Elle permet d'expliquer facilement plusieurs faits qui se rattachent à la distillation de l'acide malique.

A 175°, cet acide donne des quantités à peu près égales d'acide ma-

léique et d'acide fumarique ; à 150°, il se change complétement en acide fumarique ; à 200°, il ne fournit, pour ainsi dire, que de l'acide maléique.

A 200°, l'acide maléique distille à mesure qu'il se produit, et se soustrait à la transformation isomérique par sa volatilité ; mais à 150°, température insuffisante pour en déterminer la volatilisation, il subit complétement cette transformation isomérique. A des températures intermédiaires, à 175°, par exemple, la distillation de l'acide maléique marche avec lenteur, et l'on conçoit alors qu'une partie de cet acide puisse subir la modification moléculaire qui le constitue à l'état d'acide fumarique.

Certains malates peuvent se changer en maléates ou en paramaléates par une application convenable de la chaleur.

ACIDE MALÉIQUE. $C^8H^2O^6,2HO$.

C^8.....	600,00	.....	41,37
H^2.....	25,00	.....	1,72
O^6.....	600,00	.....	41,37
2(HO).....	225,00	... ...	15,54
	1450,00	.....	100,00

L'acide maléique cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale ; sa saveur est nauséabonde et métallique comme celle de l'acide succinique. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution aqueuse de l'acide maléique ne trouble pas l'eau de chaux ; elle produit dans l'eau de baryte un précipité blanc qui ne tarde pas à devenir cristallin. Ce précipité est soluble dans l'acide maléique et dans un excès d'eau de baryte.

Cet acide forme, dans une dissolution étendue d'acétate de plomb, un précipité blanc qui se convertit rapidement en lamelles cristallines et brillantes. Si la dissolution d'acétate de plomb est très concentrée, la liqueur se prend en une masse gélatineuse qui se change lentement en cristaux lamellaires d'un aspect micacé.

L'acide maléique, mis en contact avec du fromage en putréfaction, se transforme en acide succinique. (M. DESSAIGNES.)

L'acide maléique, soumis à l'action de la chaleur, fond à 130°, entre en ébullition vers 160°, et se convertit alors en acide maléique anhydre. Si l'on fait bouillir de l'acide maléique dans un tube de verre long et étroit, afin de faire retomber sur l'acide l'eau qui s'en dégage, il se transforme en acide fumarique. La même modification isomérique s'opère dans un tube scellé aux deux extrémités. (PELOUZE.)

Pour obtenir l'acide maléique, on remplit au quart environ une cornue tubulée BE (*fig.* 64) placée dans un bain d'huile A, avec de l'acide malique ordinaire, et l'on soumet cet acide à une distillation rapide. Il

passe dans l'allonge C et le récipient D un mélange de vapeurs d'eau et d'acide maléique. Le ballon D est muni d'un tube de sûreté F et refroidi par un filet d'eau froide qui découle du réservoir G. On arrête l'opéra-

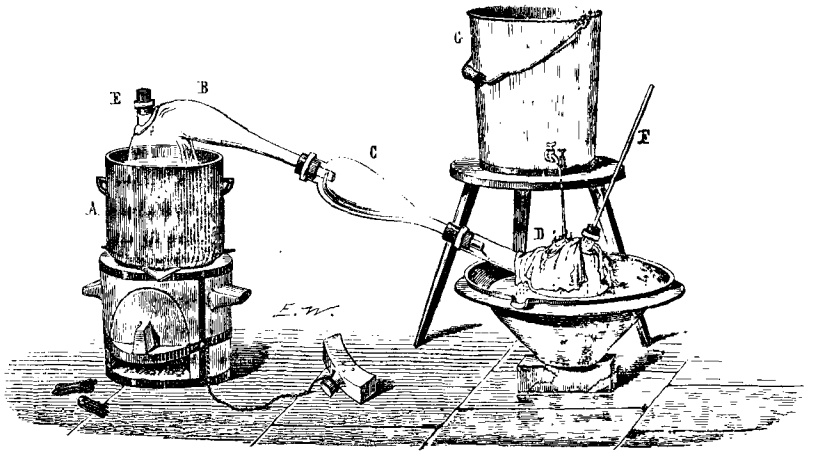


Fig. 64.

tion dès que le résidu que contient la cornue commence à devenir visqueux, puis on évapore convenablement le liquide distillé, qui dépose, en se refroidissant, des cristaux d'acide maléique.

MALÉATES.

L'acide maléique étant bibasique, les maléates neutres auront pour formule $(MO)^2,C^8H^2O^6$; les maléates acides ou bimaléates, $MO,HO,C^8H^2O^6$.

L'étude des maléates a été faite par M. Th. Büchner.

Maléate de potasse. $(KO)^2,C^8H^2O^6$. — Le sel neutre forme des cristaux radiés, mous comme la cire, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Le maléate neutre de potasse s'obtient en saturant une dissolution d'acide maléique par du carbonate de potasse. La liqueur, concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, ne tarde pas à cristalliser.

Bimaléate de potasse. $KO,HO,C^8H^2O^6,HO$. — Ce sel est cristallin, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Pour l'obtenir, on ajoute de l'acide maléique dans une dissolution de maléate de potasse, ou bien on neutralise la moitié d'une dissolution d'acide maléique par du carbonate de potasse, et l'on mélange cette liqueur avec l'acide mis en réserve.

Maléate de soude. $(NaO)^2,C^8H^2O^6$. — Ce composé se présente sous la forme d'une poudre cristalline lorsque, dans une solution aqueuse concentrée, on verse de l'alcool. Lorsqu'on évapore sa solution aqueuse, on obtient une bouillie composée d'aiguilles.

Le maléate de soude est inaltérable à l'air. On l'obtient en saturant l'acide maléique par le carbonate de soude.

Bimaléate de soude. $NaO,HO,C^8H^2O^6,6HO$. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il perd ses 6 équivalents d'eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante; l'alcool ne le dissout pas.

Lorsqu'on verse de l'acide acétique dans une solution concentrée de maléate de soude, on obtient un précipité cristallin de bimaléate.

On obtient le bimaléate de soude comme le sel de potasse correspondant.

Maléate de soude et de potasse. $NaO,KO,C^8H^2O^6,2HO$. — Ce maléate double constitue de petits cristaux semblables à ceux du tartrate de chaux. Il est très déliquescent. A 100°, il perd son eau de cristallisation.

Il est facile de préparer ce sel en mélangeant 2 parties égales d'acide maléique, l'une saturée par le carbonate de soude, l'autre saturée par le carbonate de potasse. La liqueur est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, ou additionnée d'alcool, qui en précipite le maléate double. On dessèche ce sel sur l'acide sulfurique. (M. Büchner.)

Maléate d'ammoniaque. — Le maléate d'ammoniaque est cristallin, déliquescent, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. On l'obtient en évaporant dans le vide une dissolution d'acide maléique sursaturée par de l'ammoniaque.

Bimaléate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^2O^6$. — Ce composé ammoniacal forme des lames brillantes, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Pour l'obtenir, on sature par de l'ammoniaque un poids connu d'acide maléique, puis on ajoute dans la dissolution une quantité d'acide égale à celle qui a été neutralisée. La liqueur, soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux de bimaléate d'ammoniaque.

Maléate de baryte. $(BaO)^2,C^8H^2O^6,4HO$. — Le maléate de baryte se présente sous la forme d'un précipité pulvérulent, lorsqu'on verse de l'eau de baryte dans l'acide maléique ; ce précipité disparaît lorsqu'on ajoute de l'eau, et reparaît bientôt en écailles brillantes. On obtient ce sel en aiguilles groupées en étoiles, lorsqu'on sature une solution d'acide maléique par le carbonate de baryte, à chaud. Enfin, lorsqu'on verse de l'acide maléique dans une dissolution d'acétate de baryte, on obtient ce maléate sous la forme d'une poudre cristalline grenue.

Le maléate de baryte est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'acide maléique et dans l'acide acétique; l'eau de baryte le dissout aussi.

Lorsqu'on chauffe ce sel à 100°, il perd 2 équivalents d'eau.

Bimaléate de baryte. $BaO,HO,C^8H^2O^6,5HO$. — Le bimaléate de baryte

ne s'obtient qu'en cristaux confus. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool; il rougit le tournesol. Chauffé à 100°, il perd son eau de cristallisation.

On prépare ce sel en saturant à chaud une dissolution d'acide maléique par le carbonate de baryte, et ajoutant à la liqueur filtrée bouillante une quantité d'acide maléique égale à la quantité déjà employée. Ensuite on concentre jusqu'à cristallisation.

Maléates de strontiane. — Le *maléate neutre de strontiane* $(StO)^2, C^8H^2O^6,10HO$ cristallise en aiguilles fines et soyeuses. Chauffé à 100°, il ne retient plus que 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Le *bimaléate de strontiane* $(StO,HO,C^8H^2O^6,8HO)$ cristallise en prismes rectangulaires. Il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il rougit fortement le tournesol. Il devient anhydre lorsqu'on le chauffe à 100°.

Les maléates de strontiane se préparent comme les maléates de baryte.

Maléate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^2O^6,2HO$. — Le maléate de chaux forme des aiguilles solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Il faut, pour obtenir le maléate de chaux, saturer une dissolution d'acide maléique par du carbonate de chaux, et, après avoir filtré la liqueur, la concentrer à une chaleur modérée. (M. Büchner.)

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de deux dissolutions, l'une de chlorure de calcium, l'autre de maléate de potasse, il se dépose des cristaux aiguillés, qui se dissolvent difficilement dans l'eau. (Pelouze.)

Le maléate de chaux, mis en contact avec du fromage et exposé dans un milieu dont la température s'élève de 30° à 35°, se transforme en succinate de chaux. (M. Dessaignes.)

Bimaléate de chaux. $CaO,HO,C^8H^2O^6,5HO$. — Ce sel cristallise en longs prismes rhomboïdaux. Il est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. A la température de 100°, il perd son eau de cristallisation.

Le bimaléate de chaux est obtenu en dissolvant le maléate dans une quantité d'acide maléique égale à celle qu'il renferme déjà, et concentrant la liqueur par évaporation.

Maléate de magnésie. $(MgO)^2,C^8H^2O^6$ (à 100°). — Le maléate de magnésie se présente sous la forme d'une masse amorphe, spongieuse, très soluble dans l'eau.

Lorsqu'on verse de l'alcool dans une solution aqueuse de maléate de magnésie, le sel s'en précipite. Le précipité perd 27,26 pour 100 d'eau à 100°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux.

Il est facile d'obtenir le bimaléate de magnésie en faisant bouillir une solution d'acide maléique avec du carbonate de magnésie en excès, filtrant, et évaporant à siccité.

Bimaléate de magnésie. $MgO,HO,C^8H^2O^6,6HO$. — Le bimaléate de magnésie se dépose de sa solution aqueuse sous la forme de petits cristaux rhomboïdaux. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il perd son eau de cristallisation.

Pour obtenir ce sel, on ajoute 1 équivalent d'acide maléique à la solution bouillante de 1 équivalent de maléate neutre de magnésie.

Maléate de sesquioxyde de fer. — Le maléate de sesquioxyde de fer est incristallisable. On produit ce sel sous la forme d'un liquide sirupeux d'un rouge brun, lorsqu'on dissout de l'hydrate de sesquioxyde de fer dans l'acide maléique, et qu'on évapore la solution.

Les maléates alcalins ne précipitent ni le perchlorure ni l'acétate de sesquioxyde de fer.

Maléate de nickel. $(NiO)^2,C^8H^2O^6,2HO$ (à 100°). — Ce sel forme des croûtes cristallines d'un vert-pomme. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

On l'obtient en saturant une solution bouillante d'acide maléique par le carbonate de nickel.

Maléate de zinc. $(ZnO)^2,C^8H^2O^6,4HO$ (à 100°). — Le maléate de zinc forme des croûtes cristallines. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Il faut le préparer comme le maléate de nickel.

Maléate de plomb. $(PbO)^2,C^8H^2O^6,6HO$. — Le maléate de plomb est le précipité blanc qui se forme lorsqu'on verse de l'acide maléique dans une dissolution étendue d'acétate de plomb.

Ce sel se transforme en paillettes brillantes; il est peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'acide azotique.

Maléate de cuivre. $(CuO)^2,C^8H^2O^6,2HO$ (à 100°). — Le maléate de cuivre est cristallin, peu soluble dans l'eau, même à chaud.

Il suffit, pour préparer ce sel, de faire bouillir une solution d'acide maléique avec du carbonate de cuivre. On laisse refroidir, on recueille le précipité sur un filtre et on le traite par l'acide acétique qui dissout l'excès de carbonate de cuivre, et laisse le maléate à l'état de cristaux qu'on lave à l'eau.

Lorsqu'on ajoute de l'acide malique à une solution concentrée d'acétate de cuivre, et qu'on évapore à une douce chaleur, on obtient le maléate de cuivre en cristaux d'un bleu clair.

Maléate de cuprammonium. $(AzH^3CuO)^2,C^8H^2O^6,4HO$. — On obtient ce sel sous la forme d'une poudre cristalline d'un bleu d'azur, en dissolvant du maléate de cuivre dans l'ammoniaque, évaporant la dissolution et y ajoutant de l'alcool.

Le maléate de cuprammonium est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Maléate de protoxyde de mercure. — Le maléate de protoxyde de mercure constitue les flocons blancs qui se précipitent lorsqu'on verse de l'acide maléique dans une solution d'azotate de protoxyde de mercure.

Maléate d'argent. $(AgO)^2,C^8H^2O^6$. — Le précipité blanc, qui se produit quand on verse une dissolution de maléate de potasse ou de maléate d'ammoniaque dans une dissolution d'azotate d'argent, est du maléate d'argent. Ce précipité se change rapidement en cristaux transparents, d'un éclat adamantin. (M. LIEBIG.)

Bimaléate d'argent. $AgO,HO,C^8H^2O^6$ (à 100°). — Ce sel forme des aiguilles fines et incolores. On l'obtient en évaporant à une douce chaleur un mélange formé de dissolutions d'acide maléique et d'azotate d'argent.

ACIDE FUMARIQUE OU PARAMALÉIQUE. $C^8H^2O^6,2HO$.

C^8.....	600,00	.....	41,37
H^2.....	25,00	.....	1,72
O^6.....	600,00	.....	41,37
$(HO)^2$.....	225,00	.....	15,54
	1450,00		100,00

HISTORIQUE. — L'acide fumarique a été trouvé par Pfaff dans le lichen d'Islande, par Peschier dans la fumeterre, par M. Probst dans le *Glaucium luteum*, et par Braconnot et M. Bolley dans les champignons. En 1834, M. Demarçay a prouvé l'identité de cet acide avec l'acide fumarique produit par l'action de la chaleur sur l'acide maléique.

PROPRIÉTÉS. — L'acide fumarique cristallise en prismes déliés, tantôt rhomboïdaux, tantôt hexaédriques. Ces cristaux sont inodores, leur saveur est faible, mais franchement acide; ils fondent difficilement et se volatilisent au-dessus de 200°. Lorsqu'on les chauffe avec de l'acide plombique, ils dégagent d'abord de l'eau, puis finissent par brûler sans donner naissance à de l'acide formique. L'acide fumarique est beaucoup moins soluble que l'acide maléique; il exige 200 parties d'eau pour se dissoudre. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide azotique étendu. La dissolution aqueuse d'acide fumarique ne trouble pas les eaux de baryte, de strontiane et de chaux; elle forme dans l'acétate de plomb un précipité amorphe qui ne cristallise pas, comme le maléate de plomb.

Mais de tous les caractères de l'acide fumarique, le plus sensible est celui qu'il présente avec l'azotate d'argent. Cet acide forme avec l'oxyde d'argent un sel aussi insoluble que le chlorure du même métal : une

liqueur contenant $\frac{1}{200000}$ d'acide fumarique donne, avec l'azotate d'argent, un précipité insoluble dans l'acide chlorhydrique ; l'acide chlorhydrique ne trouble pas la dissolution d'un sel d'argent dans laquelle on a mis un excès de fumarate de soude.

L'acide fumarique se convertit par la fermentation en acide succinique. (M. DESSAIGNES.)

PRÉPARATION. — Pour retirer l'acide fumarique de la fumeterre (*Fumaria officinalis*), on exprime le suc de cette plante, et après avoir coagulé par l'ébullition les substances albumineuses qu'il peut contenir, on précipite la liqueur par l'acétate de plomb. Le fumarate de plomb, ainsi produit, est lavé avec soin ; on le met ensuite en suspension dans de l'eau chaude, puis on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On sépare, en filtrant, le sulfure de plomb qui s'est formé, et l'on abandonne la liqueur au refroidissement. Elle dépose des cristaux d'acide fumarique qui sont généralement colorés ; pour les obtenir incolores, on les redissout dans l'eau bouillante, et, après avoir traité la liqueur par du charbon animal, on la concentre convenablement. (M. DEMARÇAY.)

Il est également possible de purifier l'acide fumarique en le faisant dissoudre à chaud dans de l'acide azotique étendu qui détruit la matière colorante. Les cristaux qui se déposent par le refroidissement sont tout à fait incolores. Afin de les débarrasser de la petite quantité d'acide azotique qu'ils retiennent, on les redissout dans l'eau bouillante et l'on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

On a proposé de transformer le fumarate de plomb en bifumarate d'ammoniaque, de purifier ce sel par des cristallisations successives, puis de le décomposer par l'acide azotique. On obtient par ce procédé de l'acide fumarique très pur. (M. DELFFS.)

L'acide malique, mêlé avec son poids de potasse caustique, se change complétement vers 150° en acide fumarique. Le mélange, dissous dans de l'eau bouillante et sursaturé par de l'acide azotique, laisse déposer par le refroidissement une abondante cristallisation d'acide fumarique parfaitement pur. (PELOUZE.)

FUMARATES.

L'acide fumarique étant bibasique, les fumarates ont pour formule : $(MO)^2,C^8H^2O^6$.

La connaissance de la composition des fumarates est due principalement à M. Rieckher.

Fumarate de potasse. $(KO)^2,C^8H^2O^6$. — Ce sel cristallise en tables rhomboïdales ou en lames prismatiques groupées en étoiles. Ces cristaux perdent leur transparence par une faible élévation de température. Si on les chauffe à 100°, ils deviennent anhydres. Ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Pour obtenir le fumarate de potasse, on neutralise une dissolution d'acide fumarique par du carbonate de potasse, et l'on concentre convenablement la liqueur.

Bifumarate de potasse. $KO,HO,C^8H^2O^6$. — Le bifumarate de potasse forme des prismes obliques, dont la saveur est acide et agréable. Ces cristaux perdent à 200° leur eau de cristallisation; ils sont moins solubles dans l'eau que les cristaux de fumarate neutre de potasse, et se dissolvent en petite quantité dans l'alcool étendu et chaud.

Le bifumarate de potasse se produit quand on ajoute de l'acide fumarique dans une dissolution de fumarate neutre de potasse.

Fumarate de soude. $(NaO)^2,C^8H^2O^6,2HO$. — L'acide fumarique forme avec la soude un sel très soluble dans l'eau; l'alcool ne le dissout pas.

Fumarate d'ammoniaque. — Le fumarate d'ammoniaque est très soluble dans l'eau.

La dissolution aqueuse de ce sel, soumise à l'évaporation, dépose des cristaux de bifumarate d'ammoniaque.

Bifumarate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^8H^2O^6$. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool; lorsqu'on les soumet à la distillation, ils donnent une substance semblable à la fumarimide, et qui se transforme lentement en acide aspartique sous l'influence de l'acide chlorhydrique. (M. DESSAIGNES.)

Pour obtenir le bifumarate d'ammoniaque, on évapore avec soin une dissolution d'acide fumarique, qui a été neutralisée par l'ammoniaque.

Fumarate de baryte. $(BaO)^2,C^8H^2O^6$. — Le fumarate de baryte se présente sous la forme de petits prismes rhomboïdaux brillants; il est très peu soluble dans l'eau, l'alcool et les acides faibles. Pour l'obtenir, on mélange une dissolution de fumarate de potasse avec une solution de chlorure de baryum.

Fumarate de strontiane. $(StO)^2,C^8H^2O^6,6HO$. — La strontiane produit avec l'acide fumarique un sel offrant l'aspect d'une poudre blanche, cristalline, peu soluble dans l'eau et l'alcool. On l'obtient en précipitant une dissolution d'acétate de strontiane par l'acide fumarique.

Fumarate de chaux. $(CaO)^2,C^8H^2O^6,6HO$. — Ce sel se rencontre dans la nature; la fumeterre en renferme une quantité notable.

On l'obtient dans les laboratoires en évaporant une dissolution de chlorure de calcium à laquelle on a ajouté un fumarate alcalin ou bien une dissolution d'acide fumarique, dans laquelle on a mis de l'acétate de chaux. Le fumarate de chaux se dépose en cristaux prismatiques durs et brillants. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Le fumarate de chaux se convertit, par la fermentation, en succinate de chaux. (M. DESSAIGNES.)

Fumarate de magnésie. $(MgO)^2,C^8H^2O^6,8HO$. — Le fumarate de magnésie est incristallisable. Si l'on évapore un mélange d'acétate de magnésie et d'acide fumarique, jusqu'à ce que l'odeur de l'acide acétique ait disparu, qu'on reprenne le résidu par l'alcool; on obtient le fumarate de magnésie en poudre amorphe.

Fumarate de manganèse. $(MnO)^2,C^8H^2O^6$. — Le fumarate de manganèse est blanc, pulvérulent, peu soluble. On l'obtient en précipitant le sulfate de protoxyde de manganèse par le fumarate d'ammoniaque.

Fumarate de nickel. — $(NiO)^2,C^8H^2O^6,6HO$. — Le précipité d'un vert pâle qui se dépose lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution concentrée d'acétate de nickel et d'acide fumarique, est du fumarate de nickel.

Fumarate de cobalt. $(CbO)^2,C^8H^2O^6,6HO$. — Le fumarate de cobalt est une poudre rose, peu soluble dans l'alcool faible; l'eau et l'ammoniaque le dissolvent facilement. On le prépare comme le fumarate de nickel.

Fumarate de zinc. $(ZnO),C^8H^2O^6,6HO$. — Ce sel cristallise en gros prismes obliques, incolores, d'un éclat vitreux; le fumarate de zinc est soluble dans l'eau, l'alcool ne le dissout pas. On le prépare en saturant une dissolution bouillante d'acide fumarique par l'oxyde ou le carbonate de zinc.

Fumarate de plomb. $(PbO^2),C^8H^2O^6,6HO$. — Le fumarate de plomb cristallise en aiguilles brillantes. Ce sel est insoluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et dans l'acide acétique. L'acide azotique le décompose, s'empare du plomb, et met l'acide fumarique en liberté.

Le fumarate de plomb se précipite sous la forme d'une poudre cristalline quand on verse une dissolution étendue de fumarate de potasse dans une dissolution d'acétate de plomb aiguisée d'acide acétique. Si l'on fait bouillir la liqueur, le fumarate de plomb se dissout et cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes, qui s'agglomèrent confusément.

Sous-fumarates de plomb. $\alpha\,(PbO)^3C^8H^2O^6$; — $\beta\,(PbO)^6,C^8H^2O^6$. — Le sous-sel α est blanc; il perd toute son eau de cristallisation à 130°. On l'obtient en traitant le bifumarate de potasse par le sous-acétate de plomb. Le sous-sel β est produit par la réaction de l'ammoniaque sur le sous-sel α.

Fumarate de cuivre. $(CuO)^2,C^8H^2O^6,6HO$. — Le fumarate de cuivre se précipite sous forme de poudre cristalline, d'un vert bleuâtre, lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate de cuivre et une dissolution de fumarate de potasse. Ce sel est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; l'acide

azotique le dissout en dégageant de l'acide fumarique. L'ammoniaque le dissout également; par l'évaporation, cette dissolution laisse déposer des cristaux octaédriques de *fumarate de cuivre ammoniacal*.

Fumarate d'argent. $(AgO)^2C^8H^2O^6$. — Le précipité blanc que l'on obtient en versant de l'acide fumarique, ou un fumarate alcalin, dans une dissolution d'azotate d'argent, constitue le fumarate d'argent.

Ce sel fait explosion quand on le chauffe; il est remarquable par son peu de solubilité : 1 partie d'acide fumarique, dissoute dans 200,000 parties d'eau, produit encore un trouble très sensible dans une dissolution d'azotate d'argent.

Le fumarate d'argent est soluble dans l'ammoniaque caustique : la dissolution dépose en s'évaporant des petits cristaux prismatiques de *fumarate d'argent ammoniacal*.

Fumarate de mercure. $(HgO)^2,C^8H^2O^6$. — Le fumarate de protoxyde de mercure est le précipité blanc, cristallin, que donnent dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure l'acide fumarique ou les fumarates alcalins.

FUMARAMIDE. $C^8H^6Az^2O^4$.

La fumaramide se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'éther fumarique; c'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool; elle se dissout dans l'eau bouillante, qui, par une action prolongée, la transforme en fumarate d'ammoniaque. (M. HAGEN.)

FUMARIMIDE. $C^8H^3AzO^4$

Le bimalate d'ammoniaque, soumis à l'action de la chaleur, fond à 200°, dégage une eau légèrement ammoniacale, et se transforme en une masse gommeuse de couleur rougeâtre, qui est très peu soluble dans l'eau.

Ce produit, purifié par des lavages à l'eau chaude, prend l'aspect d'une poudre amorphe, colorée en rouge-brique. Il a reçu le nom de *fumarimide*.

La fumarimide est soluble à chaud dans les acides concentrés. Si on la chauffe pendant quelques heures avec de l'acide azotique, ou mieux encore avec de l'acide chlorhydrique, elle se convertit en acide aspartique inactif :

$$\underbrace{C^8H^3AzO^4}_{\text{Fumarimide.}} + 4HO = \underbrace{C^8H^7AzO^8}_{\text{Acide aspartique.}}.$$

Le bimaléate et le bifumarate d'ammoniaque, soumis à l'action d'une

chaleur convenablement ménagée, donnent un produit qui ressemble beaucoup à la fumarimide. (M. DESSAIGNES.)

MALAMIDE. $C^8H^8Az^2O^6$.

C^8.....	600,00	.....	36,36
H^8.....	100,00	.....	6,06
Az^2.....	350,00	.....	21,22
O^6.....	600,00	.....	36,36
	1650,00		100,00

La malamide a été découverte par M. Demondésir.

Cette substance cristallise en prismes droits rectangulaires, terminés par des biseaux. Elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool, et dévie vers la gauche le plan de polarisation. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une dissolution alcoolique d'éther malique pur.

La malamide se combine équivalents à équivalents avec la tartramide.

ASPARAGINE.

Nous placerons ici une substance azotée, l'asparagine, qui présente la même composition que la malamide.

L'asparagine a été découverte par Vauquelin et Robiquet, et étudiée ensuite avec soin par MM. Henry et Plisson. Elle existe dans les pousses d'asperges, le bois de réglisse, la racine de guimauve, la grande consoude, les pommes de terre, etc. On la connaît également sous les noms d'*althéine* et d'*asparamide*.

Pour préparer l'asparagine, il suffit ordinairement d'exprimer le suc des plantes qui contiennent cette substance, de le chauffer pour séparer l'albumine et la chlorophylle, et de l'évaporer après l'avoir filtré, pour obtenir une cristallisation d'asparagine.

L'asparagine est incolore ; elle cristallise en prismes à base rhombe ou raccourcis à six pans. Sa saveur est fraîche et fade. Lorsqu'on la chauffe, elle perd 1 équivalent d'eau.

Elle est très soluble dans l'eau bouillante, dans les acides, les dissolutions alcalines étendues, et insoluble dans l'alcool absolu, l'éther et les huiles essentielles.

L'asparagine, en dissolution dans l'eau ou dans les alcalis, dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux; elle exerce la rotation vers la droite quand elle est dissoute dans les acides.

L'asparagine se convertit, sous l'influence de l'eau, en aspartate d'ammoniaque : on opère cette transformation en chauffant une dissolution d'asparagine dans un tube scellé à la lampe, et assez résistant pour supporter une pression de 2 ou 3 atmosphères. (BOUTRON et PELOUZE.)

Traitée à chaud par les acides, l'asparagine dégage de l'ammoniaque et se change en acide aspartique :

$$\underbrace{C^8H^8Az^2O^6}_{\text{Asparagine.}} + 2HO = \underbrace{C^8H^7AzO^8}_{\text{Acide aspartique.}} + AzH^3.$$

La même transformation s'opère avec les dissolutions alcalines concentrées. On a en effet :

$$\underbrace{C^8H^8Az^2O^6}_{\text{Asparagine.}} + 2KO = \underbrace{2KO,C^8H^5AzO^6}_{\text{Aspartate de potasse.}} + AzH^3.$$

Si l'on fait fondre un mélange d'asparagine et de potasse caustique, il se produit d'abord de l'aspartate de potasse, puis ce sel se décompose en oxalate et en acétate de potasse.

L'acide azotique, saturé d'acide azoteux, transforme l'asparagine en acide malique :

$$\underbrace{C^8H^8Az^2O^6}_{\text{Asparagine.}} + 2AzO^3 = \underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + 4Az + 2HO. \text{ (M. Piria.)}$$

M. Piria a proposé de considérer l'asparagine comme l'amide de l'acide malique. En ajoutant, en effet, 2 équivalents d'eau à l'asparagine, on retrouve la composition du malate neutre d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^8H^8Az^2O^6}_{\text{Asparagine.}} + 4HO = \underbrace{(AzH^3,HO)^2,C^8H^4O^8}_{\text{Malate d'ammoniaque.}}.$$

Mais pour que l'asparagine fût définitivement considérée comme l'amide de l'acide malique, il faudrait pouvoir la reproduire artificiellement par l'une des méthodes que l'on applique à la préparation des amides. Or, en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther malique, on obtient une amide qui n'est pas identique avec l'asparagine. (M. Demondésir.)

L'asparagine s'unit aux acides et forme des composés dans lesquels elle joue le rôle de base : on connaît un chlorhydrate, un azotate, un sulfate un oxalate et un tartrate d'asparagine.

Le *chlorhydrate d'asparagine* se présente en gros cristaux non déliquescents que l'on obtient en faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux sur de l'asparagine hydratée, chassant l'excès d'acide par un courant d'air, et reprenant le produit par l'eau chaude. Il existe un sous-chlorhydrate qui se forme lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique sur de l'asparagine anhydre.

L'*azotate d'asparagine* se prépare en dissolvant l'asparagine dans de l'acide azotique étendu. La liqueur, abandonnée dans le vide en présence de la chaux, est ensuite placée dans une étuve légèrement chauffée où elle abandonne cette combinaison en gros cristaux.

Le *sulfate d'asparagine* prend naissance lorsque l'on abandonne dans

le vide un mélange à équivalents égaux d'asparagine et d'acide sulfurique dilué. Il se dépose en premier lieu des cristaux d'asparagine; l'eau mère finit par laisser une masse incolore et amorphe dans la dissolution de laquelle un carbonate alcalin précipite l'asparagine intacte.

L'*oxalate d'asparagine* se présente sous la forme d'une masse homogène composée de petits cristaux qui prennent naissance lorsque l'on mélange à équivalents égaux des dissolutions d'acide oxalique et d'asparagine.

L'acide tartrique droit forme, avec l'asparagine, de beaux cristaux de *tartrate d'asparagine*, tandis que l'acide tartrique gauche ne donne, avec cette substance, qu'un liquide visqueux et incristallisable.

Elle se combine aussi avec quelques oxydes métalliques, tels que la potasse, la chaux, les oxydes de zinc, de cadmium, de plomb, de cuivre, d'argent et de mercure. Ces composés s'obtiennent généralement en traitant les oxydes correspondants par une dissolution bouillante d'asparagine.

L'*asparagine potassique*, $C^8H^7KAz^2O^6$, se précipite en cristaux lamelleux, lorsque l'on chauffe dans un tube une dissolution alcoolique de potasse dans laquelle on ajoute peu à peu de l'ammoniaque.

L'*asparagine calcique*, $C^8H^7CaAz^2O^6$, est incristallisable; chauffée à 100°, elle dégage de légères vapeurs ammoniacales. On l'obtient en dissolvant la chaux dans l'asparagine.

L'*asparagine zincique*, $C^8H^7ZnAz^2O^6$, se dépose en petits feuillets cristallins d'une dissolution d'asparagine bouillante dans laquelle on a ajouté de l'oxyde de zinc.

L'*asparagine cadmique*, $C^8H^7CdAz^2O^6$, cristallise en prismes brillants et dilués et prend naissance dans les mêmes circonstances que l'asparagine zincique.

L'*asparagine cuivrique*, $C^8H^7CuAz^2O^6$, a l'aspect d'un précipité bleu d'outremer, lorsqu'elle s'est déposée d'une liqueur bouillante contenant de l'asparagine et de l'acétate de cuivre. Elle a l'apparence d'une poudre cristalline, bleu d'azur lorsqu'elle provient d'une dissolution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque. Une dissolution bouillante de sulfate de cuivre et d'asparagine abandonne cette combinaison sous forme d'aiguilles fines et brillantes. Ce composé, peu soluble dans l'eau, se dissout plus facilement dans les acides et l'ammoniaque; une température élevée le décompose avec dégagement d'ammoniaque.

L'*asparagine plombique* est une masse gommeuse, incolore, qui se dessèche difficilement et que l'on obtient en chauffant de l'asparagine avec une dissolution d'acétate de plomb.

L'*asparagine argentique*, $C^8H^7AgAz^2O^6$, se présente sous la forme de mamelons cristallins, d'un brun jaune, paraissant noirs par réflexion; on les prépare en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'asparagine : la liqueur, filtrée et évaporée dans le vide et l'obscurité, donne des cristaux d'asparagine argentique.

L'azotate d'argent forme avec l'asparagine une combinaison cristalline soluble dans l'eau, et dont la composition peut être représentée par la formule $C^8H^8Az^2O^62(AgOAzO^5)$.

L'*asparagine chloromercurique*, $C^8H^8Az^2O^6,4(HgCl)$, est un composé cristallisant en prismes très fins que l'on prépare en faisant dissoudre, à chaud, 4 équivalents de bichlorure de mercure et 1 équivalent d'asparagine.

Lorsqu'on met l'asparagine en présence d'une substance azotée, qui existe dans le jus de vesce, elle éprouve une espèce de fermentation et se convertit en succinate d'ammoniaque. (M. PIRIA.)

L'acide malique libre ou combiné avec les bases se transforme, dans des circonstances semblables, en acide succinique. (M. DESSAIGNES.)

ACIDE ASPARTIQUE. $C^8H^5AzO^6,2HO$.

C^8.....	600,00	.....	36,09
H^5.....	62,50	.....	3,75
Az	175,00	.....	10,52
O^6.....	600,00	.....	36,09
$(HO)^2$.....	225,00	.....	13,55
	1662,50		100,00

L'acide aspartique a été découvert par Plisson, en 1827.

Cet acide prend naissance quand on soumet l'asparagine à l'action des acides ou des alcalis. Il se produit aussi lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique bouillant sur la fumarimide.

Si l'on considère, avec M. Piria, l'asparagine comme étant de la *malamide*, c'est-à-dire l'amide de l'acide malique, l'acide aspartique correspond à l'acide oxamique et dérive du bimalate d'ammoniaque. L'acide aspartique ne diffère, en effet, du bimalate d'ammoniaque que par 2 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^8H^5AzO^6,2HO}_{\text{Acide aspartique.}} + 2HO = \underbrace{AzH^3,HO,C^8H^4O^8,HO}_{\text{Bimalate d'ammoniaque.}}.$$

De nombreuses observations ont prouvé que l'acide aspartique obtenu avec l'asparagine dévie le plan de polarisation des rayons lumineux, tandis que l'acide aspartique préparé avec la fumarimide n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

L'acide aspartique, comme l'acide malique, se présente donc sous deux modifications isomériques, que l'on désigne par les noms d'*acide aspartique actif* et d'*acide aspartique inactif*. (M. PASTEUR.)

ACIDE ASPARTIQUE ACTIF.

L'acide aspartique actif cristallise en tables rectangulaires tronquées sur les angles. Ces cristaux ont une saveur aigrelette ; ils sont peu solu-

bles dans l'alcool, plus solubles dans l'eau, surtout dans l'eau chaude; assez solubles dans l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et les dissolutions alcalines étendues.

L'acide aspartique actif, dissous dans les acides, dévie vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux. Il exerce la rotation vers la gauche quand il est en dissolution dans les alcalis.

Lorsqu'on traite l'acide aspartique actif par de l'acide azotique contenant de l'acide azoteux, il se transforme en acide malique actif :

$$\underbrace{C^8H^5AzO^6,2HO}_{\text{Acide aspartique.}} + AzO^3 = \underbrace{C^8H^4O^8,2HO}_{\text{Acide malique.}} + Az^2 + HO.$$

Si l'on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution d'acide aspartique actif dans l'acide chlorhydrique, il se dépose une combinaison cristalline de ces deux acides que l'on a nommée *chlorhydrate actif d'acide aspartique*.

Il existe des combinaisons correspondantes avec les acides azotique et sulfurique.

Il est facile d'obtenir l'acide aspartique actif en faisant bouillir une dissolution d'asparagine dans laquelle on a ajouté de l'oxyde de plomb. Il se forme un sel de plomb, que l'on purifie en le traitant par de l'eau bouillante et par de l'alcool. Ce sel est mis en suspension dans de l'eau, puis décomposé par de l'hydrogène sulfuré. On filtre la liqueur pour séparer le sulfure de plomb qui s'est formé, et on l'évapore jusqu'à cristallisation. (M. Plisson.)

L'acide aspartique actif se produit aussi quand on traite à chaud de l'asparagine avec de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique étendus. La liqueur, saturée par de la craie ou du carbonate de magnésie, dépose de petits cristaux d'acide aspartique actif.

On peut traiter de l'asparagine par une dissolution étendue de potasse, il se produit un dégagement d'ammoniaque et de l'acide aspartique actif, qui reste combiné avec la potasse. En ajoutant dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique, on précipite l'acide aspartique. (M. Liebig.)

L'asparagine, traitée par une dissolution bouillante de baryte, dégage en abondance de l'ammoniaque, et se change en acide aspartique actif. Si l'on précipite la baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique, la liqueur, filtrée et suffisamment évaporée, dépose des cristaux d'acide aspartique. (MM. Boutron et Pelouze.)

ACIDE ASPARTIQUE INACTIF.

L'acide aspartique inactif se présente avec l'aspect de croûtes cristallines.

Cet acide est plus soluble dans l'eau que l'acide aspartique actif. Il se dissout aussi dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique. L'acide aspartique inactif, dissous dans les acides, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Lorsqu'on le traite par de l'acide azotique qui contient de l'acide azoteux, il se convertit en acide malique inactif. (M. PASTEUR.)

L'acide aspartique inactif donne avec l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, des composés qui correspondent aux combinaisons que l'acide aspartique actif produit avec les mêmes acides.

Il faut, pour obtenir l'acide aspartique inactif, chauffer à 200° du bimalate d'ammoniaque. Ce sel dégage de l'eau avec un peu d'ammoniaque, et prend l'aspect d'une masse gommeuse, de couleur rouge. On fait bouillir pendant quelques heures ce produit avec de l'acide chlorhydrique, puis on concentre la liqueur par l'évaporation. Elle dépose en se refroidissant des cristaux de chlorhydrate d'acide aspartique. On dissout ce sel dans de l'eau, et l'on partage la liqueur en deux parties égales. L'une de ces parties est saturée exactement par de l'ammoniaque, puis réunie à l'autre partie. Ce mélange dépose par le refroidissement une belle cristallisation d'acide aspartique inactif. (M. DESSAIGNES.)

ASPARTATES.

Les aspartates ont pour formule générale : $(MO)^2,C^8H^5AzO^6$; ils sont presque tous solubles dans l'eau; leur saveur rappelle celle du bouillon de viande.

Les aspartates actifs ne diffèrent des aspartates inactifs que par leur forme cristalline et l'action qu'ils exercent sur la lumière polarisée.

Aspartate neutre de potasse. $(KO)^2,C^8H^5AzO^6$. — L'aspartate neutre de potasse cristallise difficilement. Ce sel est très soluble dans l'eau.

Aspartates de soude. $NaO,HO,C^8H^5AzO^6,2HO$. — L'aspartate de soude actif se présente sous la forme de prismes déliés, hémiédriques, dérivant du système rhombique; ils sont plus solubles dans l'eau que l'aspartate inactif, dont les cristaux appartiennent au système monoclinique.

Aspartates de chaux. — L'acide aspartique forme avec la chaux un sel neutre incristallisable et un sous-sel, $(CaO)^2HO,C^8H^5AzO^6,7HO$, qui se dépose de sa dissolution en cristaux prismatiques.

L'acide carbonique produit un précipité de carbonate de chaux dans cette dissolution.

Aspartates de magnésie. — On connaît un aspartate neutre cristallin, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et un sous-aspartate gommeux, incristallisable.

Aspartate de zinc. — L'oxyde de zinc, en se combinant avec l'acide aspartique, donne naissance à un sel blanc que l'air n'altère point.

Aspartate de fer. — Le sous-aspartate de magnésie forme, dans une

dissolution de perchlorure de fer, un précipité brun d'aspartate de fer, qui se redissout si l'un des deux sels est en excès.

Aspartate de nickel. — L'acide aspartique donne, avec l'oxyde de nickel, un sel amorphe d'une teinte verdâtre.

Aspartate d'ammoniaque. — L'aspartate d'ammoniaque s'obtient difficilement à l'état cristallin. Il est excessivement soluble dans l'eau.

Aspartate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^8H^5AzO^6,4HO$. — L'aspartate neutre de baryte actif se présente sous la forme de fines aiguilles d'un éclat soyeux. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau. Lorsqu'on les chauffe à 160°, ils perdent 14,4 pour 100 d'eau. (M. Dessaignes.)

L'aspartate neutre de baryte inactif présente l'aspect d'une masse gommeuse; il est incristallisable. (M. Wolff.)

Sous-aspartate de baryte. $(BaO)^3,C^8H^5AzO^6,5HO$. — Ce sel est blanc, cristallin. Il bleuit fortement le tournesol et perd 16,40 pour 100 d'eau à 160°.

Pour le produire, on ajoute peu à peu de la baryte hydratée dans une dissolution chaude et étendue d'aspartate neutre de baryte. La liqueur se prend en une masse cristalline, que l'on redissout dans l'eau bouillante et qui se dépose par le refroidissement en prismes assez gros et brillants.

Aspartate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^8H^5AzO^6$ (à 120°). — En versant de l'acétate de plomb dans une dissolution d'aspartate de potasse, on obtient un sel blanc qui se dissout facilement dans l'acide azotique, dans les dissolutions d'aspartate de potasse et d'acétate de plomb.

Aspartates de cuivre. — L'aspartate neutre de cuivre est incristallisable. Le sous-aspartate de cuivre cristallise en aiguilles déliées que l'on obtient en mélangeant des dissolutions bouillantes de sulfate de cuivre et d'aspartate de baryte : la liqueur prend une teinte violette et laisse déposer le sous-sel par le refroidissement.

Aspartate de mercure. $(HgO)^2,HO,C^8H^5AzO^6$. — Une dissolution d'acide aspartique, mise en ébullition avec l'oxyde de mercure, donne un précipité blanc qui peut être considéré comme un sous-sel.

Aspartate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^8H^5AzO^6$. — Quand on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution d'acide aspartique dans laquelle on a mis de l'oxyde d'argent, il se forme, par le refroidissement de la liqueur filtrée, un sel cristallin et d'un blanc jaunâtre, qui constitue l'aspartate neutre d'argent. (M. Dessaignes.)

ACIDE LACTIQUE. $C^6H^5O^5,HO$.

C^6.....	450,00	... .	40,00
H^5.....	62,50	.....	5,55
O^5.....	500,00	.....	44,44
(HO)	112,50	.....	10,01
	1125,00		100,00

Historique. — L'acide lactique a été découvert par Scheele dans le petit-lait, en 1780. Plus tard, Braconnot trouva, dans la jusée des tanneurs et dans l'eau sûre des amidonniers, un acide auquel il donna le nom d'*acide nancéique*. Thénard, Vogel, prouvèrent son identité avec l'acide lactique. Les travaux de Berzelius, ceux plus récents de M. Liebig, ont démontré son existence dans la chair musculaire.

Propriétés. — La composition de l'acide lactique est remarquable : cet acide est formé, comme la plupart des substances neutres non azotées, de carbone, et de plus, d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions qui constituent de l'eau.

La production de l'acide lactique par l'oxydation lente du propylglycol, a fait supposer que ces deux corps offraient entre eux les mêmes rapports que ceux qui rattachent l'acide acétique à l'alcool, et que l'acide lactique devait être considéré comme un acide bibasique ayant pour formule $C^6H^4O^4 2HO$ (voy. Propylglycol). Il existe également un éther lactique bibasique, $(C^4H^5O)^2,C^6H^4O^4$, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène de l'acide lactique sont remplacés par 2 équivalents d'éthyle.

(M. Wurtz.)

On connaît des lactates de la forme $(MO)^2,C^6H^4O^4$, dans lesquels 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de métal (MM. Engelhardt et Maddrell, M. Brüning). Mais il est vrai de dire que le second équivalent d'hydrogène basique de l'acide lactique ne s'échange que difficilement contre un équivalent de métal, particularité qu'on remarque également dans l'acide salicylique bibasique.

Nous continuerons de considérer l'acide lactique comme un acide monobasique.

L'acide lactique est un liquide incolore, inodore, incristallisable, d'une consistance sirupeuse, et dont la densité est égale à 1,21. Soumis à un froid de —24°, l'acide lactique n'a pas été solidifié. Sa saveur est franchement acide et agréable. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; versé en petite quantité dans le lait, il en détermine, soit à chaud, soit à froid, la coagulation; aussi le lait caillé naturellement est-il toujours acide. L'albumine est coagulée par l'acide lactique. Cet acide ne produit aucun trouble dans l'eau de baryte, de strontiane ou de chaux. Il précipite en blanc les dissolutions concentrées d'acétate de zinc

et d'acétate de magnésie. Il dissout facilement le phosphate de chaux; on a cherché à utiliser cette propriété pour dissoudre les calculs de la vessie.

Lorsqu'on ajoute de l'acide lactique dans une dissolution bouillante d'acétate de potasse, ce sel se décompose; il se forme du lactate de potasse, et de l'acide acétique se dégage.

L'acide azotique bouillant convertit l'acide lactique en acide oxalique.

Quand on chauffe de l'acide lactique ou un lactate avec de l'acide sulfurique, il se produit un dégagement d'oxyde de carbone et une matière pulvérulente de couleur noire, dont la nature est mal connue. Cette propriété pourrait être utilisée pour la préparation de l'oxyde de carbone; l'acide lactique en fournit à peu près le tiers de son propre poids. (PELOUZE.)

Si l'on distille de l'acide lactique ou un lactate avec un mélange d'acide sulfurique, de chlorure de sodium et de peroxyde de manganèse, on obtient de l'aldéhyde et du chloral. (M. STAEDELER.)

Sous l'influence d'un courant électrique, l'acide lactique combiné avec la potasse se décompose également en aldéhyde et en acide carbonique. (M. KOLBE.)

L'acide lactique ne diffère de l'acide propionique que par 2 équivalents d'oxygène. On peut effectuer sa transformation en acide propionique avec le chlorure de lactyle (voy. LACTATE DE CHAUX), ou, en opérant la réduction de l'acide lactique à l'aide de l'acide iodhydrique, l'iode est mis en liberté, et il se forme de l'acide propionique. On opère de la manière suivante : De l'acide lactique, étendu de son volume d'eau, est saturé de gaz iodhydrique; la dissolution, brune, est chauffée à 140° dans un tube hermétiquement fermé; elle se colore d'une manière intense et laisse déposer de l'iode. La dissolution acide est neutralisée par la potasse, sursaturée ensuite par l'acide sulfurique étendu, et soumise à la distillation. Le produit distillé est neutralisé à chaud par le carbonate d'argent. Le liquide, filtré et évaporé dans le vide, donne du propionate d'argent, $AgO,C^6H^5O^3$. La réduction de l'acide lactique peut s'effectuer d'une manière plus simple et plus complète encore, lorsqu'on traite 3,5 parties de cet acide par une petite quantité d'eau et par 4 parties d'iodure de phosphore (PhI^2). A l'aide d'une douce chaleur, on favorise la réaction, et il distille de l'acide propionique coloré par de l'iode. On décolore le liquide distillé par l'hydrogène sulfuré et on le sature à chaud par le carbonate d'argent. Le propionate d'argent se dépose par le refroidissement. La réaction est exprimée par :

$$\underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}} + 2HI = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Acide propionique.}} + I^2 + 2HO.$$

(M. LAUTEMANN.)

L'acide lactique se combine avec l'acide benzoïque, et forme un acide double que l'on a nommé *acide benzolactique* (voy. ACIDE BENZOÏQUE).

(MM. STRECKER et SOCOLOFF.)

ÉTAT NATUREL. — L'acide lactique est abondamment répandu dans l'organisme animal. On le trouve, libre ou combiné, dans les muscles, dans le sang, dans l'urine, dans le lait. MM. Barreswil et Bernard ont constaté sa présence dans le suc gastrique. M. Gobley l'a trouvé dans le jaune d'œuf. Il se rencontre également dans l'organisation végétale ; il existe dans presque tous les sucs végétaux que l'on a soumis à la fermentation.

Les circonstances qui déterminent la production de l'acide lactique ont été examinées dans un mémoire publié, il y a quelques années, sur la *fermentation lactique.* Depuis cette époque, on a pu obtenir à volonté des quantités considérables d'acide lactique. (BOUTRON et FREMY.)

L'acide lactique que l'on trouve dans l'organisation végétale et animale paraît être le résultat d'une transformation qui s'est opérée sous l'influence d'une sorte de fermentation.

La plupart des substances organiques azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, que l'on abandonne à l'air pendant quelque temps, et qui éprouvent un commencement d'altération, se transforment en *ferments lactiques,* et acquièrent la propriété de changer en acide lactique les matières neutres, comme le sucre, la gomme, l'amidon, le ligneux, le sucre de lait, etc. Cette transformation est facile à comprendre : si l'on compare, en effet, la composition des substances neutres que nous venons de nommer avec celle de l'acide lactique, on reconnaît que ces corps sont isomériques avec l'acide lactique, ou n'en diffèrent que par les éléments de l'eau; on peut donc dire que la fermentation lactique est, dans la plupart des cas, une modification isomérique, ou une transformation qui détermine la fixation des éléments de l'eau.

Ces généralités sur la fermentation lactique permettent d'expliquer la formation de l'acide lactique dans les cas les plus importants.

Le lait contient en suspension un corps gras auquel on donne le nom de *beurre,* et, en dissolution, deux corps neutres : l'un ressemble au sucre, et a été nommé *sucre de lait ;* l'autre est azoté et de nature albumineuse, on l'appelle *caséum.*

Si le lait est préservé du contact de l'air, le caséum ne se transformera pas en ferment lactique, et le lait peut se conserver indéfiniment. Si, au contraire, on expose le lait à l'air, le caséum qu'il contient s'altère, et devient un ferment actif qui agit sur le sucre de lait et le transforme en acide lactique. Aussi le lait conservé à l'air, pendant quelque temps, devient-il très sensiblement acide.

Toutefois le caséum ne transforme pas ainsi en acide lactique tout le sucre de lait contenu dans le lait; la fermentation s'arrête bientôt : lorsque l'acide lactique est en quantité convenable, il détermine la précipitation

du caséum, le lait se coagule, et le caséum, rendu insoluble, n'agit plus sur le sucre de lait; si, à ce moment, on sature l'acide lactique par une base telle que la potasse, la soude ou la chaux, le caséum reprend sa solubilité et agit de nouveau sur le sucre de lait.

En saturant ainsi l'acide lactique à mesure qu'il se forme dans le lait, on peut transformer en acide lactique, non-seulement tout le sucre contenu dans le lait, mais encore le sucre de lait qu'on aurait ajouté d'avance.

L'acide lactique que l'on trouve dans l'organisation animale, et surtout dans les liquides de l'estomac, se forme dans des circonstances semblables; ce sont les substances azotées de toute espèce introduites dans l'estomac qui réagissent sur les matières neutres, telles que l'amidon et le sucre, et les transforment en acide lactique. On a aussi constaté que des membranes, exposées pendant un certain temps à l'air, peuvent transformer rapidement les matières neutres en acide lactique.

(FREMY.)

La présence de l'acide lactique dans l'organisation végétale s'explique avec la même facilité : lorsqu'on prend, en effet, de l'orge germée et qu'on l'expose à l'air pendant quelques jours, après l'avoir humectée, les grains deviennent fortement acides, et contiennent de l'acide lactique. Dans ce cas, c'est la matière albumineuse du grain qui s'est transformée à l'air en ferment lactique et qui acidifie l'amidon.

L'altération rapide que les betteraves éprouvent souvent dans la fabrication du sucre est due en partie à la fermentation lactique. Les betteraves contiennent, en effet, une matière albumineuse qui se transforme en ferment lactique, lorsque ces racines sont exposées à l'air; ce ferment agit sur le sucre et le change rapidement en acide lactique.

Le jus de betterave, conservé pendant quelques semaines au contact de l'air dans un lieu chaud, subit une altération pendant laquelle le sucre qu'il renferme se change en acide lactique, et sans doute en mannite, car cette dernière substance se forme quelquefois en proportion considérable.

Le suc d'oignon, de carotte, de céleri, de navet, ainsi que celui de toutes les autres plantes sucrées, s'aigrit à l'air en donnant de l'acide lactique.

L'eau *sure* des amidonniers, le levain, la jusée, la bière aigrie, le cidre qui a été conservé à l'air, les fermentations alcooliques dont la marche a été entravée, tous les liquides sucrés qu'on retire des végétaux et qu'on a exposés à l'air, contiennent de l'acide lactique. Les digestions difficiles en développent quelquefois de grandes quantités.

On arrête une fermentation lactique en coagulant le ferment par l'action de la chaleur, ou bien en le précipitant par le tannin.

On peut encore s'opposer à la fermentation lactique en préservant du contact de l'air la matière animale qui pourrait se transformer en ferment.

C'est sur ces principes que sont fondés les procédés de conservation des matières animales.

Nous traiterons encore des phénomènes de la fermentation lactique en étudiant les fermentations en général.

PRÉPARATION. — Pour préparer facilement de l'acide lactique, on fait fermenter, à une température de 25° à 30°, un mélange de 2 litres de lait écrémé, de 250 grammes de glucose ou d'amidon, et 200 grammes de craie en poudre. Il se forme ainsi de l'acide lactique, qui est saturé par la chaux au fur et à mesure de sa production. Cette fermentation exige en général dix à douze jours. La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux de lactate de chaux, que l'on purifie par cristallisation. Le lactate de chaux, décomposé par l'acide oxalique, donne de l'acide lactique pur.

On obtient encore facilement du lactate de chaux en laissant en contact du caséum, de la craie et une dissolution aqueuse de sucre de canne ou de glucose. La fermentation lactique s'établit dans la masse, et précède la fermentation butyrique. (PELOUZE et GÉLIS.)

Le jus de betterave, abandonné pendant deux mois dans une étuve chauffée à 25° ou 30°, éprouve la fermentation visqueuse, et donne naissance à de la mannite et à de l'acide lactique. Le liquide évaporé est traité par l'alcool, qui dissout l'acide lactique; on sépare l'alcool par distillation et l'on dissout le résidu dans l'eau. Cette dissolution, saturée par du carbonate de zinc et filtrée, fournit des cristaux de lactate de zinc que l'on décompose par la baryte. Il est facile ensuite d'isoler l'acide lactique en traitant le lactate de baryte par l'acide sulfurique.

(PELOUZE et J. GAY-LUSSAC.)

Le procédé suivant permet de retirer 117 parties de lactate de chaux de 100 parties de sucre de canne. On abandonne pendant plusieurs jours une dissolution contenant 3 kilogrammes de sucre de canne et 15 grammes d'acide tartrique pour 13 kilogrammes d'eau; on ajoute ensuite 60 grammes de vieux fromage putréfié et 1/2 kilogramme de craie en suspension dans 4 kilogrammes de lait écrémé. Au bout de huit à dix jours on trouve une bouillie de lactate de chaux On dissout ce sel dans 10 kilogrammes d'eau bouillante renfermant 15 grammes de chaux. La liqueur est portée à l'ébullition pendant une demi-heure, filtrée et abandonnée au repos. Après quatre jours, le lactate de chaux a cristallisé; on sépare l'eau mère, on traite ce sel plusieurs fois par de petites quantités d'eau froide et on l'exprime sur une toile. On le dissout ensuite dans le double de son poids d'eau bouillante, et on le décompose par l'acide sulfurique étendu, dans la proportion de 210 grammes d'acide par kilogramme de lactate. Le liquide filtré est alors porté à l'ébullition avec du carbonate de zinc : 1375 grammes de carbonate par kilogramme d'acide sulfurique employé. Il ne faut pas trop prolonger l'ébullition, parce qu'un sous-sel peu soluble prendrait naissance. La liqueur, filtrée à

chaud, abandonne, par le refroidissement, des cristaux de lactate de zinc dont la dissolution, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, donne de l'acide lactique que l'on filtre et que l'on concentre par l'évaporation. Le lactate de zinc rend 62,5 pour 100 d'acide lactique. (M. Bensh.)

Le liquide exprimé de la choucroute, et saturé par du carbonate de zinc, donne, par l'évaporation, du lactate de zinc qui cristallise facilement, et dont on peut ensuite retirer l'acide lactique. (Liebig.)

ACIDE LACTIQUE ANHYDRE. — LACTIDE, LACTONE.

L'acide lactique étendu d'eau se concentre par l'ébullition, mais une petite partie de cet acide distille en produisant des fumées blanches très épaisses. Le liquide sirupeux qui provient de cette concentration est l'acide lactique monohydraté $C^6H^5O^5,HO$. Entre 130° et 150°, il perd un équivalent d'eau et se change en acide lactique anhydre $C^6H^5O^5$ (Pelouze). A une température plus élevée, vers 250°, un nouvel équivalent d'eau se sépare encore, et l'on trouve dans le col de la cornue et dans les récipients un corps neutre, la *lactide*, qui a pour formule $C^6H^4O^4$ (Pelouze et J. Gay-Lussac). On purifie facilement cette substance en la comprimant dans du papier à filtre et la dissolvant à chaud dans l'alcool. Elle cristallise, par le refroidissement, en larges tables rhomboïdales, incolores et transparentes.

L'acide lactique anhydre et la lactide sont insolubles dans l'eau; mais, au contact de ce liquide, ces corps se changent peu à peu en acide lactique ordinaire. Cette transformation a lieu immédiatement sous l'influence des bases.

La lactide a offert le premier exemple d'une substance neutre, se changeant par une simple hydratation en un acide énergique.

La lactide absorbe le gaz ammoniac sec et forme une substance facilement cristallisable, qui se comporte avec les alcalis et les acides hydratés comme une véritable amide, et à laquelle on a donné le nom de *lactamide* (Pelouze). En absorbant 2 équivalents d'eau, la lactamide se change en lactate d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^6H^5O^4,AzH^2}_{\text{Lactamide.}} + 2HO = \underbrace{C^6H^5O^5,AzH^3,HO}_{\text{Lactate d'ammoniaque.}}.$$

Lactone. — La lactide n'est pas le seul produit de la décomposition de l'acide lactique par la chaleur; elle est accompagnée d'une substance liquide, d'une odeur pénétrante, qui paraît être à l'acide lactique ce qu'est l'acétone à l'acide acétique. Ce liquide, qui a été appelé *lactone*, a pour composition $C^{10}H^8O^4$.

Il se produit dans la distillation de l'acide lactique, non-seulement de la lactide et de la lactone, mais encore de l'aldéhyde et de l'acide citraconique :

$$\underbrace{3(C^6H^5O^5,HO)}_{\text{Acide lactique.}} = \underbrace{C^6H^4O^4}_{\text{Lactide.}} + \underbrace{C^{10}H^6O^8}_{\text{Acide citraconique.}} + \underbrace{3(C^4H^4O^2)}_{\text{Aldéhyde.}} + 2CO^2 + 8HO.$$

La quantité d'aldéhyde qui se forme dans ces circonstances est assez considérable pour que l'on ait proposé de préparer l'aldéhyde en distillant de l'acide lactique. (M. ENGELHARDT.)

LACTATES.

L'acide lactique forme, avec les bases, des sels neutres, des sels bibasiques et des bisels. Les lactates les mieux connus sont neutres et ont pour formule générale : $MO,C^6H^5O^5$.

La plupart des lactates sont solubles et cristallisables; ils perdent leur eau de cristallisation à 100°, à l'exception du lactate de nickel. Lorsqu'on les chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique, ils donnent lieu à un dégagement abondant d'oxyde de carbone. (PELOUZE.)

Les lactates préparés avec l'acide lactique provenant de la fermentation du sucre diffèrent sous plusieurs rapports des mêmes lactates obtenus avec l'acide lactique extrait de la chair musculaire. (M. ENGELHARDT.)

Ces différences sembleraient indiquer l'existence de deux modifications isomériques de l'acide lactique, cependant on ne trouve aucune dissemblance entre les caractères de l'acide lactique provenant du sucre et ceux de l'acide lactique extrait des muscles.

Lactate de potasse. — En neutralisant presque complétement une dissolution d'acide lactique par du carbonate de potasse, puis en soumettant la liqueur à l'évaporation, on obtient du lactate de potasse difficilement cristallisable et très soluble dans l'eau.

Lactate de soude. — Le lactate de soude cristallise difficilement. Ce sel se dissout facilement dans l'eau.

Lactate d'ammoniaque. — Le lactate d'ammoniaque forme des cristaux prismatiques, qui tombent en déliquescence à l'air et deviennent acides.

On obtient ce composé ammoniacal en neutralisant de l'acide lactique sirupeux par de l'ammoniaque.

Lactate neutre de baryte. — Le lactate neutre de baryte est incristallisable et très soluble dans l'eau.

Bilactate de baryte. $BaO,(C^6H^5O^5)^2,HO$. — Ce sel est cristallin, inaltérable à l'air et soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il répand une odeur aromatique.

Il faut, pour obtenir le bilactate de baryte, saturer par de l'eau de baryte un poids connu d'acide lactique, puis ajouter dans la liqueur une quantité d'acide égale à celle qui a été neutralisée. Il se dépose bientôt des cristaux de bilactate de baryte que l'on purifie en les lavant avec de l'alcool ordinaire. (MM. ENGELHARDT et MADDRELL.)

Lactate neutre de strontiane. $StO,C^6H^5O^5,3HO$. — La strontiane, en se combinant avec l'acide lactique, forme un sel très soluble dans l'eau.

Lactate neutre de chaux. $CaO,C^6H^5O^5$,4 et 5HO. — Le lactate de chaux se dépose d'une dissolution aqueuse ou alcoolique en petits cristaux mamelonnés d'une grande blancheur. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool bouillants, mais ce dernier liquide n'en dissout à froid que des traces.

Le lactate de chaux, soumis à la distillation, éprouve successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, puis se décompose en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique, de la métacétone et un liquide d'apparence huileuse. (M. FAVRE.)

Lorsqu'on distille du lactate de chaux bien sec avec deux fois son poids de perchlorure de phosphore, il passe un liquide incolore, mélange d'oxychlorure de phosphore et de *chlorure de lactyle :*

$$\underbrace{CaO,C^6H^5O^5}_{\text{Lactate de chaux.}} + \underbrace{2PhCl^5}_{\text{Perchlorure de phosphore.}} = \underbrace{2PhCl^3O^2}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} + \underbrace{C^6H^4O^2Cl^2}_{\text{Chlorure de lactyle.}} + HCl + CaCl.$$

Il est difficile d'obtenir ce chlorure à l'état de pureté, car il se décompose en partie par la distillation.

Le chlorure de lactyle est un liquide incolore au moment de sa préparation, mais qui noircit bientôt et dégage de l'acide chlorhydrique.

Au contact de l'eau, il donne naissance à de l'acide chlorhydrique et régénère de l'acide lactique :

$$\underbrace{C^6H^4O^2Cl^2}_{\text{Chlorure de lactyle.}} + 4HO = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}} + 2HCl.$$

Le chlorure de lactyle réagit énergiquement sur l'alcool ; il se forme de l'eau, de l'éther chlorhydrique et de l'*éther chlorolactique* $C^{10}H^9ClO^4$:

$$\underbrace{C^6H^4O^2Cl^2}_{\text{Chlorure de lactyle.}} + 2(C^4H^6O^2) = \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + \underbrace{C^{10}H^9ClO^4}_{\text{Éther chlorolactique.}} + 2HO.$$

Ces réactions permettent de supposer, dans l'acide lactique, la présence d'un radical, le *lactyle* $C^4H^4O^2$. (M. WURTZ.)

Quand on fait arriver le produit brut de la réaction du perchlorure de phosphore sur le lactate de chaux, dans de l'eau refroidie contenant du zinc en grenaille fine, il se produit une effervescence assez vive. Dès que la réaction est passée et que le liquide n'est plus surnagé par des gouttes huileuses, on ajoute un peu d'eau et l'on distille. Les vapeurs condensées contiennent de l'acide propionique et des traces d'acide chlorhydrique. (M. ULRICH.)

Pour obtenir le lactate de chaux, on sature par du carbonate de chaux une dissolution bouillante d'acide lactique, et, après avoir filtré la liqueur, on la soumet à l'évaporation.

Le lactate de chaux se forme abondamment lorsqu'on abandonne à elle-même, pendant quelques semaines, à une température de 20° à 30°, une dissolution de sucre en présence du caséum et du carbonate de chaux.

Une infusion aqueuse de noix vomique, qui a fermenté pendant quelques jours, laisse déposer du lactate de chaux. (M. Corriol.)

Il existe quelques différences dans les caractères du lactate de chaux, selon qu'il a été obtenu avec l'acide lactique α (1) retiré des chairs musculaires, ou avec l'acide lactique β provenant de la formation du sucre.

Le sel de l'acide α, qui se dépose d'une dissolution aqueuse, contient 4 équivalents d'eau; le sel de l'acide β, cristallisé dans les mêmes conditions, renferme toujours 5 équivalents d'eau.

Le lactate α, soumis à l'action d'une température de 100°, retient plus longtemps son eau de cristallisation que le sel β.

Enfin, le sel α exige 12,4 parties d'eau pour se dissoudre, tandis que 9,5 parties d'eau suffisent pour dissoudre le sel β.

Lactate de chaux et de potasse. $CaO,KO,(C^6H^5O^5)^2$. — Une dissolution de lactate de chaux, incomplétement précipitée par du carbonate de potasse et concentrée par l'évaporation, dépose, en se refroidissant, du lactate double de chaux et de potasse en cristaux durs, incolores et solubles dans l'eau. (M. Strecker.)

Le *lactate de chaux et de soude,* $CaO,NaO(C^6H^5O^5)^2$, possède les propriétés du lactate de chaux et de potasse.

Combinaison de lactate de chaux et de chlorure de calcium. $CaO,C^6H^5O^5$, $CaCl,6HO$. — Cette combinaison cristallise en prismes. Pour l'obtenir, on ajoute du chlorure de calcium à une dissolution de lactate neutre de chaux, puis on soumet la liqueur à l'évaporation.

Bilactate de chaux. $CaO,(C^6H^5O^5)^2,3HO$. — Ce sel se présente sous la forme de masses cristallines semblables à de la wawellite. Il se dissout à chaud dans l'alcool absolu.

Le bilactate de chaux perd son eau de cristallisation à 80°; si on le chauffe davantage, il se colore rapidement en brun.

Pour l'obtenir, on ajoute au lactate neutre de chaux une quantité d'acide lactique égale à celle qu'il contient.

(MM. Engelhardt et Maddrell.)

Lactate de magnésie. $MgO,C^6H^5O^5,4HO$ et $3HO$. — Le lactate de

(1) Nous désignons par α les lactates préparés avec l'acide lactique extrait des chairs musculaires, et par β les lactates obtenus avec l'acide lactique provenant de la fermentation du sucre.

magnésie cristallise en prismes inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. On l'obtient directement en unissant la magnésie à l'acide lactique.

Le lactate α et le lactate β de magnésie n'ont pas le même aspect. Le sel α contient 4 équivalents d'eau, le sel β n'en renferme que 3. Enfin le sel α est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que le sel β.

Lactate de protoxyde de manganèse. $MnO,C^6H^5O^5,3HO$. — En traitant le carbonate de manganèse par l'acide lactique, on obtient du lactate de protoxyde de manganèse en gros cristaux brillants de couleur améthyste. Il est assez soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude. Il se dissout aussi dans l'alcool bouillant.

Lactate de protoxyde de fer. $FeO,C^6H^5O^5,3HO$. — Le lactate de protoxyde de fer forme de petits cristaux d'un blanc légèrement verdâtre, dont la dissolution ne se suroxyde à l'air qu'avec beaucoup de lenteur. Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique, de chlorure de sodium et de peroxyde de manganèse, il dégage de l'aldéhyde et du chloral. (STAEDLER.)

On prépare ce sel en décomposant le lactate de chaux par le sulfate de fer, ou en mêlant du lactate d'ammoniaque avec du protochlorure de fer en présence de l'alcool. On peut aussi l'obtenir en faisant bouillir de l'acide lactique étendu d'eau avec de la limaille de fer.

Le lactate de protoxyde de fer est indiqué dans le traitement de la chlorose.

Lactate de peroxyde de fer. — Ce sel présente l'aspect d'une masse amorphe, de couleur brune. Il est déliquescent à l'air et très soluble dans l'eau.

Lactate de chrôme. — L'acide lactique forme avec l'oxyde de chrôme un composé incristallisable.

Lactate de zinc. $ZnO,C^6H^5O^5,2$ et $3HO$. — Le lactate de zinc se prépare en traitant le carbonate de zinc par une dissolution bouillante d'acide lactique. On peut aussi l'obtenir en abandonnant à la fermentation un mélange de lait, de glucose et de limaille de zinc; il se dégage de l'hydrogène. On évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Le lactate de zinc α préparé avec l'acide lactique des muscles diffère sous plusieurs rapports du lactate de zinc β obtenu avec l'acide lactique du sucre. Ainsi :

Le sel α cristallise en petites aiguilles fines et déliées, tandis que le sel β forme des croûtes brillantes ou de longues aiguilles incolores.

Le sel α contient 2 équivalents d'eau de cristallisation, tandis que le sel β en renferme 3 équivalents.

Le sel β, chauffé à 100°, abandonne promptement son eau de cristalli-

sation; le sel α la retient pendant quelques heures. De plus, le sel β supporte facilement une température de 210° sans subir d'altération, au lieu que le sel α commence à se décomposer entre 100° et 150°.

Le sel α se dissout dans 5,7 parties d'eau froide, dans 2,8 parties d'eau bouillante et dans 2,2 parties d'alcool; le sel β exige pour se dissoudre 58 parties d'eau froide, 6 parties d'eau bouillante, et il est à peu près insoluble dans l'alcool.

La potasse et la soude se combinent avec le lactate de zinc pour former des sels doubles. (M. STRECKER.)

Le lactate de zinc est employé en médecine dans le traitement de l'épilepsie.

Lactate de cadmium. $CdO,C^6H^5O^5$. — Le lactate de cadmium s'obtient en dissolvant du carbonate de cadmium dans de l'acide lactique. Il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'il se dépose d'une dissolution bouillante, il est anhydre.

Lactate de cobalt. $CbO,C^6H^5O^5,3HO$. — Ce composé forme de petits cristaux d'un rose légèrement violacé, qui sont insolubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau froide et assez solubles dans l'eau bouillante.

Lactate de nickel. $NiO,C^6H^5O^5,3HO$. — La combinaison que forme l'acide lactique avec le nickel se présente en aiguilles d'un beau vert-pomme, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et insolubles dans l'alcool.

Le lactate de nickel renferme 3 équivalents d'eau de cristallisation. Le sel α perd facilement cette eau à 100°, tandis que le sel β ne laisse dégager le troisième équivalent d'eau qu'à 130°. (M. ENGELHARDT.)

Sous-lactate de protoxyde d'étain. $(SnO)^2,C^6H^5O^5$. — Un mélange de dissolutions de protochlorure d'étain et de lactate neutre de soude produit une poudre blanche, cristalline, constituant le sous-lactate de protoxyde d'étain. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'acide chlorhydrique et assez soluble dans l'acide acétique bouillant.

Lactate de plomb. — Lorsqu'on traite du carbonate de plomb par une dissolution bouillante d'acide lactique, on obtient une liqueur neutre qui dépose, par l'évaporation, une foule de petites pellicules, et acquiert en même temps une réaction acide.

Sous-lactates de bismuth. — Il existe plusieurs sous-lactates de bismuth.

Un sous-sel, cristallisé en aiguilles, se prépare en attaquant du carbonate ou de l'oxyde de bismuth hydraté par de l'acide lactique.

Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées d'azotate neutre de bismuth et de lactate de soude, il se précipite une bouillie cristalline,

formée d'azotate de soude et de lactate de bismuth. Si l'on redissout la masse dans une petite quantité d'eau, et qu'on abandonne la liqueur à elle-même, le lactate de bismuth se dépose bientôt à l'état de croûtes cristallines. (M. ENGELHARDT.)

Si l'on opère de la même manière, mais avec des liqueurs bouillantes, ou bien si l'on précipite incomplétement une dissolution de lactate de soude par de l'azotate de bismuth, on obtient une poudre cristalline dont la composition diffère de celle du lactate précédent.

On obtient un sous-lactate de bismuth insoluble, en précipitant du sulfate de bismuth par du lactate de baryte.

Lactate d'antimoine. — L'oxyde d'antimoine se dissout dans l'acide lactique et dans le bilactate de potasse, sans former de sels cristallisables.

Lactate de cuivre. $CuO,C^6H^5O^5+1\frac{1}{2}HO$ et $2HO$. — Le lactate de cuivre s'obtient en traitant du sulfate de cuivre par du lactate de baryte, ou en faisant bouillir une dissolution d'acide lactique dans laquelle on a ajouté du carbonate de cuivre.

Le sel α cristallise en mamelons d'un bleu de ciel, tandis que le sel β forme de gros cristaux verts ou d'un bleu très foncé.

Le sel α contient $1\frac{1}{2}$ équivalent d'eau de cristallisation et ne perd cette eau que par un long séjour dans une étuve chauffée à 100°. Le sel β renferme 2 équivalents d'eau qu'il abandonne par une simple dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique.

Le sel α, soumis à l'action d'une chaleur graduellement croissante, ne subit aucune altération avant 210°; mais à cette température il prend feu, brûle et laisse un résidu de cuivre métallique. Le sel-β, chauffé dans les mêmes conditions, se décompose déjà vers 140°, en laissant du protoxyde de cuivre.

Enfin le sel α se dissout dans 1,95 partie d'eau froide, dans 1,24 partie d'eau bouillante et dans une faible proportion d'alcool, tandis que le sel β exige pour se dissoudre 6 parties d'eau froide, 22 parties d'eau bouillante, 115 parties d'alcool froid et 26 parties d'alcool bouillant.

Sous-lactate de cuivre. — Lorsqu'on prépare le lactate neutre de cuivre par le carbonate de cuivre et l'acide lactique, une partie de l'acide forme avec l'oxyde de cuivre des combinaisons basiques, parmi lesquelles se trouve un sel qui a pour formule $(CuO)^2,C^6H^5O^5$.

Lactate de peroxyde d'uranium. $U^2O^3,C^6H^5O^5$. — Ce sel est cristallin et de couleur jaune. On l'obtient en dissolvant le peroxyde d'uranium dans l'acide lactique.

Lactate de protoxyde de mercure. $Hg^2O,C^6H^5O^5,2HO$. — On produit, en mélangeant des dissolutions bouillantes de lactate de soude et

d'azotate de protoxyde de mercure, un sel cristallin de couleur rose ou cramoisie. C'est le lactate de protoxyde de mercure.

Sous-lactate de peroxyde de mercure. $(HgO)^2,C^6H^5O^5$. — Ce sel forme des prismes brillants et incolores, qui s'effleurissent rapidement à l'air. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

Le sous-lactate de peroxyde de mercure se prépare de la manière suivante. On sature à chaud une dissolution d'acide lactique par du bi-oxyde de mercure, La liqueur dépose par l'évaporation un sel jaune insoluble, tandis que le sous-lactate de mercure reste en dissolution. On filtre, puis on évapore de nouveau. Lorsque la liqueur est suffisamment concentrée, on l'abandonne au repos ; elle laisse déposer, en se refroidissant, de beaux cristaux de sous-lactate de peroxyde de mercure.

Lactate d'argent. $AgO,C^6H^5O^5,2HO$. — Le lactate d'argent peut être préparé en faisant bouillir une dissolution d'acide lactique avec du carbonate d'argent. Il est neutre au papier de tournesol, presque insoluble dans l'alcool froid, mais très soluble dans ce liquide bouillant ; il noircit rapidement à la lumière. Le lactate d'argent perd son eau de cristallisation dans le vide ; il se décompose vers 100°. Sa dissolution aqueuse devient bleue par l'ébullition et laisse déposer des flocons bruns dont la formation est un indice de la décomposition de ce sel.

PRINCIPES ASTRINGENTS DES VÉGÉTAUX. — TANNINS.

Plusieurs substances végétales, et principalement la noix de galle, les écorces de chêne, de marronnier d'Inde, d'orme, de saule, les feuilles des arbres, l'enveloppe de plusieurs fruits charnus, les pepins de raisin, le sumac, le cachou, certaines séves, etc., contiennent des matières astringentes particulières qui paraissent différer entre elles par leur composition et leurs propriétés.

Ces matières sont considérées comme des acides faibles, et on leur a donné le nom générique de *tannins*.

Les tannins s'oxydent avec rapidité, surtout en présence des alcalis, et se convertissent en des corps différemment colorés. Ils précipitent les sels de fer au maximum en bleu, en noir, en gris ou en vert, et forment avec les peaux animales une substance imputrescible nommée *cuir*.

Nous décrirons d'abord le tannin qui existe dans la noix de galle, le sumac et l'écorce de chêne ; c'est de tous les principes astringents contenus dans les végétaux, le plus important par ses applications industrielles.

ACIDE TANNIQUE, OU TANNIN. $C^{54}H^{22}O^{34} = C^{54}H^{19}O^{31},3HO$.

C^{54}.....	4050,00	.. ..	52,44
H^{22}.....	275,00	.....	3,56
O^{34}.....	3400,00	.....	44,00
	7725,00		100,00

HISTORIQUE. — Le tannin a été signalé par Séguin et étudié par Deyeux, Proust, Bouillon-Lagrange, Pelletier, Berzelius, Robiquet, MM. Chevreul, Pelouze.

PROPRIÉTÉS. — L'acide tannique de la noix de galle, désigné quelquefois sous le nom d'*acide gallotannique*, est solide, blanc, sans odeur; sa saveur est fortement astringente; il est soluble dans l'eau et incristallisable; il se dissout dans l'alcool et l'éther, mais l'éther le dissout moins facilement que l'alcool. Sa dissolution aqueuse rougit faiblement la teinture de tournesol; elle décompose les carbonates alcalins avec effervescence. Le tannin en dissolution dans l'eau absorbe facilement l'oxygène de l'air, et se transforme en acide gallique en dégageant de l'acide carbonique. Cette transformation est favorisée par la présence d'une matière animale, et constitue la *fermentation tannique*.

(ROBIQUET fils.)

Le tannin pur et sec est inaltérable à l'air; aussi le conserve-t-on toujours en poudre. On ne le fait dissoudre qu'au moment de l'employer. Le chlore humide le décompose rapidement.

Plusieurs acides minéraux, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, arsénique, borique, forment dans les dissolutions de tannin, des précipités blancs, solubles dans l'eau et insolubles dans un excès d'acide. Ces précipités ont été longtemps considérés comme des combinaisons du tannin avec les acides; mais il semble résulter d'expériences récentes qu'ils sont produits uniquement par le tannin, qui, étant moins soluble dans les liqueurs acides que dans l'eau pure, se dépose de sa dissolution, quand on y ajoute un acide énergique.

(M. STRECKER.)

Le tannin, traité par l'acide azotique, se convertit en acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le tannin en prenant une teinte d'un brun jaunâtre. Si l'on chauffe la dissolution, elle se colore en rouge, puis en noir, et dégage de l'acide sulfureux. En traitant le tannin par de l'acide sulfurique moins concentré, on obtient une substance noire, qui a reçu le nom d'*acide mélangallique*. (M. STENHOUSE.)

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque; il précipite les sels métalliques en brun ou en vert-olive.

Lorsqu'on fait réagir à chaud de l'acide sulfurique très étendu sur du tannin, il se forme de l'acide gallique et du glucose.

(M. STRECKER.)

$$\underbrace{C^{54}H^{22}O^{34}}_{\text{Acide tannique.}} + 8HO = \underbrace{3(C^{14}H^{6}O^{10})}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Les bases forment avec le tannin des composés peu solubles : ainsi les dissolutions de potasse, de chaux, de baryte, sont précipitées par le tannin; le tannin précipite presque tous les sels qui contiennent des alcalis organiques. Cette propriété est mise à profit pour arrêter, dans quelques cas d'empoisonnement, l'action des alcalis organiques; elle peut aussi servir à isoler certaines bases végétales. Lorsqu'en effet on se propose d'isoler une base organique, on traite sa dissolution par du tannin, qui forme, avec la base, un tannate insoluble; on décompose ensuite ce sel par de la chaux, il se forme du tannate de chaux insoluble, et la base se trouve mise en liberté. (M. HENRY.)

Quand on neutralise une dissolution froide et concentrée de potasse par du tannin, la liqueur absorbe rapidement l'oxygène de l'air en prenant une teinte rouge, et il se produit un acide particulier, l'*acide tannoxylique*. (M. BUECHNER.)

Le tannin, chauffé à l'abri du contact de l'air, en présence d'une dissolution concentrée de potasse, se transforme en acide gallique : lorsqu'on fait intervenir l'oxygène dans cette réaction, une partie de l'acide gallique qui se produit se convertit en *acide tannomélanique* $C^{14}H^{5}O^{7}$. (M. BUECHNER; M. CHEVREUL.)

Si l'on traite le tannin par un mélange d'ammoniaque et de sulfite d'ammoniaque, on obtient un acide particulier $C^{14}H^{7}AzO^{8}$, nommé *acide gallamique*. (MM. A. et W. KNOP.)

Le tannin ne trouble ni ne colore les sels de fer au minimum en dissolution étendue; mais lorsque le fer passe au maximum, le tannin précipite ces sels en noir.

Le tannin en dissolution dans l'eau est entièrement absorbé par les peaux animales. Il se forme ainsi une combinaison insoluble de tannin et de substance animale : l'eau ne retient plus de matière astringente, et l'on peut faire ainsi l'analyse d'une dissolution de tannin en pesant la peau avant et après l'absorption.

La peau qui s'est combinée avec le tannin porte le nom de *cuir*; elle est devenue presque imputrescible et imperméable.

Les dissolutions de gélatine sont entièrement précipitées par le tannin et forment un précipité blanc, soluble, surtout à chaud, dans la liqueur qui le surnage.

Le tannin précipite l'émétique, l'amidon, l'albumine et presque toutes les matières animales; il est employé dans la fabrication des vins blancs, pour coaguler une matière qui a reçu le nom de *glaïadine*; cette sub-

stance peut exciter dans les vins blancs la fermentation visqueuse et les faire *tourner au gras.*

Le tannin est employé quelquefois en médecine pour arrêter les hémorrhagies.

PRÉPARATION. — Il serait difficile d'obtenir le tannin pur en le précipitant d'une dissolution aqueuse de noix de galle ou d'écorce de chêne au moyen des réactifs : le tannin retiendrait toujours des matières colorantes, et éprouverait en outre, pendant la précipitation, une altération plus ou moins grande. Pour préparer le tannin pur, on suit un procédé très simple, fondé principalement sur la solubilité du tannin dans l'éther.

On introduit de la noix de galle en poudre dans un *appareil à déplacement* (*fig.* 65), qui se compose d'une allonge de verre AC, placée sur une carafe CD. Pour que la noix de galle reste dans l'allonge, on met au bec de l'allonge un bouchon F recouvert de coton et portant des rainures qui permettent au liquide de s'écouler lentement. On verse sur la noix de galle, de E en G, de l'éther du commerce qui contient toujours 10 pour 100 d'eau. Le tannin entre d'abord en dissolution dans l'éther et se trouve ensuite précipité, sous la forme d'un sirop épais, par l'eau que l'éther contient. L'éther et la dissolution sirupeuse de tannin se rendent dans le flacon : la couche sirupeuse, après avoir été lavée plusieurs fois avec de l'éther pur, est évaporée dans le vide ou à une température qui ne doit pas dépasser 100°. Elle laisse du tannin pur ou ne retenant que des traces de substances étrangères. (PELOUZE.)

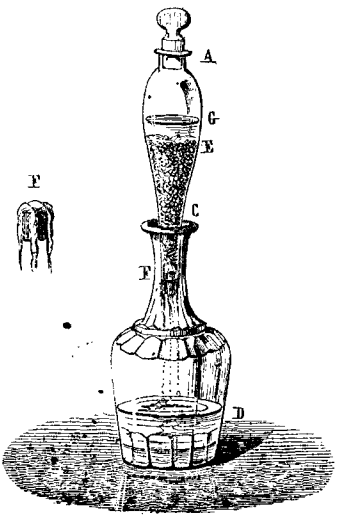


Fig. 65.

On peut également employer avec avantage l'appareil suivant. La poudre de noix de galle est placée dans l'allonge N (*fig.* 66), où on la maintient à l'aide d'une mèche de coton. L'éther est placé dans le ballon E chauffé au bain-marie ; les vapeurs montent par le tube *t*, se condensent presque entièrement dans le ballon B, et retombent liquéfiées sur la noix de galle. Les vapeurs qui ne sont pas condensées passent en B′ et en B″, dont le bouchon porte un tube de sûreté ; les tubes *t′*, *t″*, plongent jusqu'au fond des ballons B′ et B″ ; *s* est une soupape composée simplement d'une ampoule de verre à deux longues pointes pour empêcher les projections de l'eau contenue dans le tube de sûreté. Il se condense très peu d'éther en B′ et pas du tout en B″ ; cependant,

si la chaleur s'élève trop, B′ reçoit beaucoup de liquide, et il en passe un peu dans B″; mais on le voit facilement, et en un instant on y remédie. On ferme un peu la porte du fourneau, puis on verse de l'eau froide sur le ballon E; immédiatement tout l'éther contenu en B″ est aspiré en B′, et celui-ci de B′ en B. Les pertes d'éther sont nulles, et cet appareil accomplit en fort peu de temps le lavage le plus parfait.

(M. Maumené.)

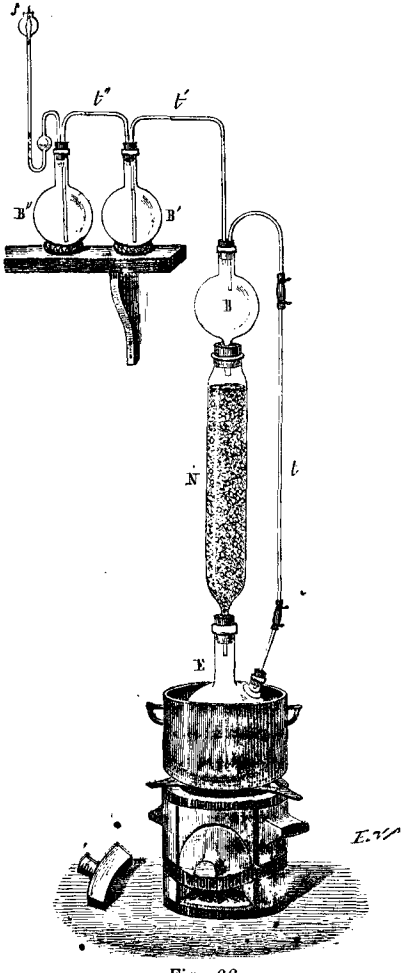


Fig. 66.

D'après M. Guibourt, qui a examiné avec soin toutes les particularités que présente le déplacement du tannin par l'éther, ce liquide peut contracter une combinaison avec le tannin; le meilleur dissolvant pour enlever complétement le tannin à la noix de galle, serait un mélange de 20 parties d'éther anhydre et 1 partie d'esprit-de-vin contenant 69 centièmes d'alcool absolu.

Lorsqu'on veut préparer le tannin en grand avec économie, on fait macérer la noix de galle pendant vingt-quatre heures dans l'éther aqueux; on filtre pour séparer l'éther; la dissolution éthérée est évaporée et laisse une quantité considérable de tannin : on a pu retirer ainsi de la noix de galle jusqu'à 66 pour 100 de tannin.

La méthode d'expression ne donne pas du tannin aussi pur que le procédé de déplacement.

TANNATES.

Les tannates ont été examinés par M. Ph. Buechner, qui a démontré que l'acide tannique peut se combiner en un grand nombre de proportions avec les bases.

Les tannates alcalins sont solubles dans une très grande quantité d'eau, et s'altèrent facilement à l'air, sous l'influence d'un excès d'alcali.

Les autres tannates sont insolubles ou peu solubles.

Le brôme attaque vivement les tannates et produit une substance résineuse, de couleur brune.

Tannate de potasse. — L'acide tannique donne, avec la potasse, un sel blanc, cristallin, très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Pour l'obtenir, on verse goutte à goutte une dissolution alcoolique de potasse dans une dissolution alcoolique de tannin, jusqu'à ce qu'il se produise des veines rougeâtres à la surface de la liqueur. Le tannate de potasse se dépose alors en flocons légers que l'on soumet à la dessiccation, après les avoir lavés avec de l'alcool.

Un autre sel de potasse, blanc, pulvérulent, moins soluble, se forme lorsqu'on mélange des dissolutions aqueuses de tannin et de carbonate de potasse.

Tannate de soude. — Ce sel, desséché à 100°, offre l'aspect d'une masse pulvérulente de couleur jaune. Il est soluble dans l'eau. On le prépare comme le tannate de potasse.

Tannate d'ammoniaque. — Le tannate d'ammoniaque est blanc, pulvérulent et très soluble dans l'eau. On le produit en saturant de l'acide tannique par du carbonate d'ammóniaque.

Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac à travers une dissolution de tannin dans l'alcool absolu, il se précipite des flocons blancs de tannate d'ammoniaque.

Le même sel s'obtient en gouttelettes huileuses lorsque, dans la préparation précédente, on a fait usage d'alcool aqueux.

Tannate de baryte. — On obtient, en précipitant du tannate de soude par du chlorure de baryum, un sel blanc, amorphe, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

Un autre tannate de baryte, blanc et pulvérulent, se produit quand on sature une dissolution bouillante de tannin par du carbonate de baryte nouvellement préparé. En concentrant la liqueur filtrée, et en y ajoutant de l'alcool absolu, on détermine la précipitation du sel.

Tannate de chaux. — Le tannate de chaux est blanc, pulvérulent. On le produit en précipitant du tannate d'ammoniaque par du chlorure de calcium.

On obtient du tannate de chaux basique, insoluble dans l'eau, en faisant digérer du tannin avec un excès de chaux hydratée.

Tannate de magnésie basique. — Ce sel est blanc, très peu soluble dans l'eau. On le prépare comme le tannate de chaux basique.

Tannate de protoxyde de fer. — Le tannate de protoxyde de fer est blanc et gélatineux. Ce sel se produit quand on mélange des dis-

solutions très concentrées d'acide tannique et de sulfate de protoxyde de fer.

Tannate de sesqui-oxyde de fer. — Le tannin précipite en noir les sels de fer au maximum. Cette réaction caractéristique permet de découvrir les moindres quantités de tannin contenues dans une liqueur.

Le précipité bleu noir que produit l'acide tannique dans les sels de fer au maximum paraît contenir un oxyde ferroso-ferrique particulier; le sesqui-oxyde de fer se trouverait donc réduit en partie par l'acide tannique. (M. BARRESWIL).

La coloration du tannin par les sels de fer au maximum sert de base à la teinture en noir.

Pour teindre les tissus en noir, on les fait bouillir avec des matières astringentes, telles que la noix de galle, le sumac, le brou de noix, etc., et avec du sulfate de fer au minimum qui se peroxyde par l'ébullition au contact de l'air et produit bientôt du tannate de peroxyde de fer qui se fixe sur l'étoffe.

Encre. — On prépare l'encre en faisant réagir du tannin ou de la noix de galle sur un sel de fer au maximum. On fait bouillir 1 kilogramme de noix de galle dans 15 litres d'eau; on filtre la liqueur et on la mélange avec 500 grammes de sulfate de fer et 500 grammes de gomme; on y ajoute souvent du sucre et du sulfate de cuivre. La liqueur est abandonnée à l'air jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte noire foncée.

La gomme que l'on ajoute à l'encre est destinée à empêcher que le tannate de peroxyde de fer ne se sépare du liquide sous la forme d'un précipité noir.

L'encre n'est pas inaltérable; le chlore et l'acide oxalique la décolorent facilement; elle s'altère même spontanément à l'air.

L'instabilité de l'encre a fait chercher depuis longtemps une composition moins altérable que l'encre ordinaire et pouvant servir d'*encre de sûreté*. On a résolu jusqu'à un certain point ce problème en composant une encre avec du noir de fumée tenu en suspension dans une eau gommeuse à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide chlorhydrique ou de soude.

Tannate de zinc. — Ce sel est blanc et pulvérulent. On l'obtient en précipitant un sel de zinc par un tannate alcalin.

Tannate d'antimoine. — Le tannate d'antimoine est blanc et gélatineux; il se produit lorsqu'on mélange des dissolutions d'émétique et de tannin. (PELOUZE.)

Tannate d'étain. — L'acide tannique et les tannates alcalins forment, dans la dissolution du protochlorure d'étain, un précipité blanc, floconneux de tannate d'étain.

Tannates de plomb. — Lorsqu'on précipite incomplétement une dis-

solution de tannin par de l'acétate de plomb, il se produit un sel blanc et amorphe, qui brunit en se desséchant.

Si l'on verse, au contraire, une petite quantité d'acide tannique dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb, il se forme un tannate de plomb pulvérulent et de couleur jaune.

Tannate de cuivre. — Le tannate de cuivre est amorphe, de couleur jaune; il se précipite lorsqu'on ajoute du tannin dans une dissolution d'acétate de cuivre.

Quand on verse goutte à goutte le sel de cuivre dans l'acide tannique, on obtient un précipité d'un blanc rougeâtre, très soluble dans l'ammoniaque.

Tannate de protoxyde de mercure. — Le mélange des dissolutions de tannate de potasse et d'azotate de protoxyde de mercure produit du tannate de protoxyde de mercure pulvérulent et de couleur jaune.

Tannate de bi-oxyde de mercure. — Le tannate de bi-oxyde de mercure est d'un rouge de brique, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique. On le prépare en versant du tannate de potasse dans une dissolution d'azotate de bi-oxyde de mercure.

Tannate d'argent. — Ce sel est le précipité brun que l'on obtient en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution d'acide tannique.

Lorsqu'on ajoute l'acide tannique dans l'azotate d'argent, il se produit un précipité noir qui contient de l'argent métallique.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DU TANNIN.

ACIDE GALLIQUE. $C^{14}H^6O^{10} = C^{14}H^3O^7,3HO$.

C^{14}.....	1050,00	.....	49,41
H^6.....	75,00	.....	3,53
O^{10}.....	1000,00	.....	47,06
	2125,00		100,00

L'acide gallique a été découvert par Scheele, dans la noix de galle, en 1786.

Une dissolution de tannin, exposée à l'air, se décompose et se transforme en un nouvel acide, qui a été nommé *acide gallique*. Dans cette réaction, l'oxygène de l'air se change en un égal volume d'acide carbonique. La production de l'acide gallique peut être exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{54}H^{22}O^{34}}_{\text{Tannin.}} = 8HO = \underbrace{3(C^{14}H^6O^{10})}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

L'oxydation du tannin pur, au contact de l'air, est toujours assez lente ; elle se détermine au contraire rapidement, lorsque le tannin est mélangé avec une matière azotée en décomposition qui agit comme un véritable ferment : cette décomposition prend alors le nom de *fermentation gallique*, analogue à la fermentation pectique. (ROBIQUET.

L'acide gallique peut être préparé par divers procédés :

On peut précipiter à froid, par de l'acide sulfurique, une dissolution de tannin, laver le précipité avec de l'acide sulfurique étendu, et le faire bouillir pendant quelques minutes avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 2 parties d'eau ; la liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide gallique que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. (M. LIEBIG.)

Une infusion aqueuse de noix de galle est neutralisée par de la potasse caustique. La liqueur est ensuite additionnée d'acide chlorhydrique qui précipite de l'acide gallique impur. On décolore cet acide au moyen du charbon animal, puis on le fait cristalliser.

L'action de l'air sur le tannin permet d'expliquer la méthode que Scheele a fait connaître pour préparer l'acide gallique. Dans ce procédé on pulvérise la noix de galle, on l'humecte et on l'expose à l'air pendant quelques mois à une température de 25° à 30° ; la matière animale que contient la noix de galle se décompose bientôt, et se transforme en un ferment qui agit sur le tannin pour le changer en acide gallique. Lorsque la masse a perdu sa saveur astringente, on la traite par l'eau bouillante, qui abandonne des cristaux d'acide gallique, qu'on décolore au moyen du charbon animal. La méthode de Scheele donne 8 pour 100 d'acide gallique. (M. BUCHNER.)

On a cru pendant longtemps que l'acide gallique préexistait dans la noix de galle, et que l'exposition des noix de galle à l'air avait pour but de détruire une matière azotée qui s'opposait à la séparation de l'acide gallique ; mais il est bien démontré aujourd'hui que l'acide gallique que l'on retire de la noix de galle n'y préexiste pas, et résulte de l'altération du tannin. (PELOUZE.)

L'acide gallique, qui s'obtient dans les laboratoires en oxydant le tannin, se rencontre tout formé dans plusieurs végétaux : les graines de mango, les feuilles de busserole, les gousses de libidibi, les cupules de chêne vélani, le sumac, les fleurs d'arnica, les racines d'ellébore, de colchique d'automne, l'écorce de pommier, renferment des quantités assez grandes d'acide gallique.

Pour extraire l'acide gallique de ces parties végétales, qui contiennent en même temps du tannin, on les fait infuser dans de l'eau chaude. La liqueur est ensuite mélangée avec une dissolution de gélatine, qui précipite le tannin. On filtre et l'on évapore jusqu'à siccité. Le résidu est repris par l'alcool bouillant, la dissolution alcoolique évaporée à sec, et le nouveau résidu traité par de l'éther, qui dissout l'acide gallique et le dépose à l'état cristallin par l'évaporation.

L'acide gallique est blanc; il cristallise en aiguilles soyeuses ou en prismes obliques à base rhomboïdale. Ces cristaux sont inodores, d'une saveur astringente. Ils se dissolvent dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante. Ils sont aussi très solubles dans l'alcool et moins solubles dans l'éther. Ils perdent un équivalent d'eau à 100°.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures l'acide gallique à la température de 200°, il se modifie et acquiert la propriété de précipiter la gélatine.

Le chlore humide détruit promptement l'acide gallique. L'acide azotique le convertit en acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré réagit à chaud sur l'acide gallique, et le transforme en une substance cristalline, de couleur rouge, $C^{14}H^4O^8$, qui a été nommée *acide rufigallique* ou *para-ellagique*. (ROBIQUET.)

La dissolution d'acide gallique rougit le tournesol. Elle s'altère rapidement au contact de l'air, dégage de l'acide carbonique, et dépose une substance amorphe de couleur noire.

L'acide gallique, traité par une dissolution froide de potasse caustique, se convertit en *acide tannoxylique*, $C^{14}H^6O^{12}$. (M. BUECHNER.)

Quand on abandonne au contact de l'air une dissolution d'acide gallique additionnée d'un excès de bicarbonate de chaux, il se produit un acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide gallérythronique* (M. WACKENRODER), ou d'*acide cyanogallique*. (BERZELIUS.)

L'acide gallique ne précipite ni la gélatine, ni les sels à base d'alcalis végétaux; il n'est pas absorbé par les peaux animales. Ces caractères suffisent pour le distinguer du tannin. Il ne trouble ni ne colore les sels de fer au minimum, et forme un précipité bleu noir dans les sels au maximum. Ce précipité, d'après M. Barreswil, serait un gallate ferroso-ferrique. Dans la préparation de l'encre et dans les teintures en noir, l'acide gallique est aussi utile que le tannin.

Une dissolution d'acide gallique réduit certains sels métalliques, comme le perchlorure d'or et l'azotate d'argent.

L'acide tannique et l'acide gallique réagissent sur le permanganate de potasse en produisant de l'acide carbonique et une matière non déterminée. Le pouvoir désoxydant de ces acides est tellement considérable, que l'on peut, à l'aide du permanganate de potasse, les déceler, même lorsqu'ils sont dans une liqueur en proportions infiniment petites. Une liqueur ne contenant qu'un millionième de tannin agit encore sur le permanganate dans les liqueurs acides. On a proposé cette réaction pour doser les acides tannique et gallique par une méthode volumétrique dont voici le mode opératoire :

On épuise 10 grammes de la substance à analyser par de l'eau bouillante légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique, on recueille ensuite toutes les eaux de lavage, et on les verse dans un vase d'un demi-litre que l'on achève de remplir avec de l'eau distillée. Les matières azotées se trouvent coagulées, soit par la chaleur, soit par l'acide chlorhydrique.

On laisse reposer la liqueur, puis on en prend 50 centimètres cubes que l'on verse dans un grand matras ; on prend ensuite 10 centimètres cubes d'une liqueur titrée renfermant 1 pour 100 d'acide tannique pur desséché à 110°, que l'on verse dans un vase pareil au premier ; on ajoute dans chacun de ces vases un demi-litre d'eau aiguisée d'acide sulfurique, et l'on détermine, à l'aide de burettes graduées, les volumes V et V′ de permanganate de potasse qu'il faut verser pour obtenir dans les deux liqueurs une teinte rosée et de même intensité. Ces volumes étant proportionnels au tannin, on aura la quantité de cette matière par une simple proportion.

La détermination des acides gallique et pyrogallique se fera comme précédemment au moyen de liqueurs titrées renfermant 1 pour 100 de ces acides cristallisés Étant donné, un mélange d'acide tannique et d'acide gallique, si l'on veut déterminer exactement chacune de ces matières, voici la marche à suivre :

On prend un volume connu de la dissolution qui renferme ces acides, et l'on détermine par la première méthode le volume V de permanganate qu'elles décolorent. Ce volume correspond au tannin et à l'acide gallique. On prend alors une nouvelle quantité de la liqueur, on la traite par l'albumine, qui précipite le tannin, puis on coagule l'albumine en excès par la chaleur. On obtient ainsi, en filtrant de nouveau, une liqueur ne renfermant plus que de l'acide gallique, que l'on détermine directement avec la liqueur titrée d'acide gallique. Si l'on appelle V′ le volume de dissolution que décolore l'acide gallique, V′— V′ correspondra au tannin, que l'on détermine ainsi par un calcul très simple. Les acides citrique, tartrique, malique, acétique, les sucres, les gommes, la dextrine, les matières grasses, la caféine, la quinine, l'urée, ne réagissent que lentement sur le permanganate de potasse. La méthode la plus simple d'empêcher l'action de ces substances sur le réactif sera de les étendre d'eau, de manière que les dissolutions à déterminer ne renferment pas plus de 0,5 pour 100 de tannin. (M. MONIER.)

GALLATES.

Les principaux gallates ont été décrits et analysés par M. Ph. Buechner. L'acide gallique desséché à 100° a pour formule $C^{14}H^3O^7,3HO$. La formule des gallates neutres est représentée par $C^{14}H^3O^7,2(MO),HO$, celle des gallates acides par $C^{14}H^3O^7,MO,2HO$. Il existe aussi des gallates basiques et des gallates suracides.

Les gallates parfaitement desséchés sont inaltérables à l'air ; leur dissolution aqueuse, additionnée d'acide gallique, se conserve facilement.

Le brôme attaque vivement les gallates, et produit une substance amorphe de couleur brune.

Les gallates, traités par les alcalis caustiques en présence de l'air, se convertissent en *tannomélanates*.

Gallate suracide de potasse. — Ce sel est blanc, amorphe, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Pour l'obtenir, on verse goutte à goutte une dissolution alcoolique de potasse dans une dissolution alcoolique d'acide gallique, jusqu'à ce qu'il se produise des veines de couleur verte à la surface de la liqueur. Le gallate suracide de potasse se dépose alors en flocons blancs, qu'on lave avec de l'alcool, afin de dissoudre l'excès d'acide gallique dont ils sont ordinairement souillés.

Gallate acide de soude. $NaO,(HO)^2,(C^{14}H^3O^7)2HO$. — Le gallate acide de soude et cristallise en aiguilles brillantes, qui sont solubles dans l'eau. Ce sel perd son eau de cristallisation à 100°.

Gallate acide d'ammoniaque. —Le gallate acide d'ammoniaque présente l'aspect de fines aiguilles légèrement colorées en brun. On le prépare, en saturant par du gaz ammoniac sec une dissolution d'acide gallique dans l'alcool absolu. Le sel, ainsi obtenu, est lavé avec de l'alcool pour enlever l'excès d'ammoniaque dont il est imprégné; on le dissout ensuite dans une petite quantité d'eau bouillante qui le dépose, par le refroidissement, à l'état cristallin.

Gallate acide de baryte. $BaO,(HO)^2,C^{14}H^3O^7,HO$. — Ce sel est blanc, cristallin, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Pour l'obtenir, on neutralise une dissolution bouillante d'acide gallique par du carbonate de baryte récemment précipité. La liqueur est filtrée, puis soumise à une évaporation très rapide. Le gallate acide de baryte se dépose pendant l'évaporation, sous la forme de croûtes cristallines.

Gallate acide de strontiane. $StO,(HO)^2,C^{14}H^3O^7$. — Le gallate acide de strontiane cristallise en aiguilles brillantes, qui sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Ce sel se prépare comme le gallate acide de baryte.

Gallate acide de chaux. $CaO,(HO)^2,C^{14}H^3O^7,HO$. — La combinaison que forme l'acide gallique avec la chaux est cristalline, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. On prépare ce sel comme le gallate acide de baryte.

Gallate basique d'alumine. — Le précipité qui se forme lorsqu'on ajoute de l'acide gallique à une dissolution chaude d'alun additionnée d'acétate de soude est du gallate basique d'alumine.

Gallate neutre de magnésie. $(MgO)^2,HO,C^{14}H^3O^7,HO$. — Le gallate de magnésie est blanc, pulvérulent, peu soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on évapore une dissolution d'acétate de magnésie dans laquelle on a ajouté un excès d'acide gallique. Le résidu est traité par de l'alcool, qui

dissout l'acide gallique non combiné, et laisse le gallate de magnésie sous la forme d'une poudre de couleur blanche.

Il existe plusieurs gallates basiques de magnésie.

Gallate neutre de manganèse. $(MnO)^2,HO,C^{14}H^3O^7,HO$. — Ce sel est blanc et cristallin. Il brunit rapidement lorsqu'on le soumet à la dessiccation.

Le gallate de maganèse se prépare en chauffant un mélange d'acide gallique et d'acétate de manganèse en dissolution.

Gallate neutre de cobalt. $(CbO)^2,HO,C^{14}H^3O^7,HO$ (à 100°). — L'oxyde de cobalt et l'acide gallique forment un sel pulvérulent, de couleur cramoisie et soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on fait bouillir une dissolution d'acétate de cobalt dans laquelle on a mis un excès d'acide gallique, puis on concentre la liqueur jusqu'à cristallisation.

On connaît plusieurs gallates basiques de cobalt.

Gallate basique de nickel. — Ce sel est la poudre verte que l'on obtient en traitant l'oxyde de nickel hydraté par l'acide gallique.

Gallate basique de zinc. $(ZnO)^4,HO,C^{14}H^3O^7$. — Le gallate basique de zinc est blanc et pulvérulent. On l'obtient en versant de l'acide gallique ou un gallate acide à base d'alcali dans une dissolution d'acétate de zinc.

Gallate basique d'étain. $(SbO)^4,HO,C^{14}H^3O^7$. — Il se précipite une poudre cristalline blanche de gallate basique d'étain quand on verse une dissolution d'acide gallique dans une dissolution de protochlorure d'étain neutralisée par de l'ammoniaque.

Gallate neutre de plomb. $(PbO)^2,HO,C^{14}H^3O^7$ (à 100°). — Ce sel se dépose sous la forme d'une poudre blanche, qui devient cristalline au sein même de la liqueur, lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acétate de plomb dans une dissolution bouillante d'acide gallique.

Gallate basique de plomb. $(PbO)^4,C^{14}H^3O^7$ (Strecker). — Le gallate basique de plomb est le précipité cristallin de couleur jaune qui se produit lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide gallique, additionnée d'un excès d'acétate de plomb.

Gallate d'antimoine. — Ce gallate est blanc, insoluble dans l'eau. On l'obtient en versant une dissolution d'émétique dans une dissolution d'acide gallique.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE L'ACIDE GALLIQUE.

ACIDES PYROGALLIQUE ET MÉTAGALLIQUE.

Acide pyrogallique. — L'acide gallique, exposé à une température de 210° à 215°, se dédouble en acide carbonique pur et en acide volatil, cristallisable, $C^{12}H^6O^6$, qu'on a appelé *acide pyrogallique*. Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} = \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Acide pyrogallique.}} + \underbrace{2(CO^2)}_{\text{Acide carbonique.}}.$$

On savait, du reste, depuis longtemps, que la noix de galle donne, par la seule action de la chaleur, un sublimé blanc cristallin d'acide pyrogallique (SCHEELE, DEYEUX). Cette distillation est même assez facile pour qu'on puisse obtenir des quantités notables d'acide pyrogallique, en distillant soit la noix de galle en poudre, soit l'extrait de noix de galle.

Le procédé suivant peut être employé pour obtenir de l'acide pyrogallique. On prend de la galle de Chine, qu'on écrase grossièrement et qu'on épuise par deux décoctions dans l'eau ; on exprime et l'on évapore à siccité le liquide obtenu ; le produit s'élève à 60 pour 100 de la matière employée. L'extrait, réduit en poudre, est ensuite étendu dans une capsule de tôle que l'on recouvre d'une gaze et d'un cône de carton (*fig.* 67). On chauffe, et lorsque le thermomètre indique 150°, on modère le feu, car la température ne tarde pas à s'élever jusqu'à 200°, en même temps l'acide pyrogallique se dégage vivement et se sublime dans le cône de carton. 250 grammes d'extrait de galle fournissent 15 grammes d'acide pyrogallique.

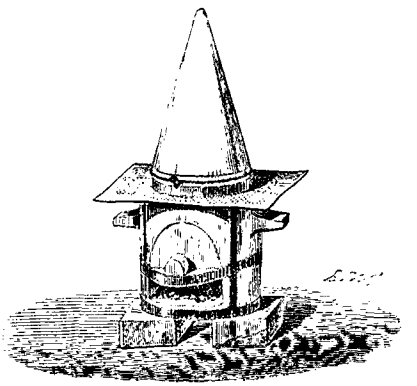


Fig. 67.

(M. GRÜNEBERG.)

Il faut, pour préparer l'acide pyrogallique avec de l'acide gallique, mélanger ce dernier acide bien sec avec le double de son poids de pierre ponce grossièrement pulvérisée, et introduire ce mélange dans une cornue tubulée D (*fig.* 68), de manière qu'il n'en remplisse que le quart. La cornue plonge presque jusqu'au col dans un bain de

sable E; la tubulure donne passage à un tube de dégagement destiné à amener dans la cornue un courant d'acide carbonique sec dégagé de l'appareil ABC. On adapte un récipient F au col de la cornue, et l'on chauffe. L'acide pyrogallique se sublime en lamelles longues et brillantes dans le col de la cornue. Une petite quantité passe dans le

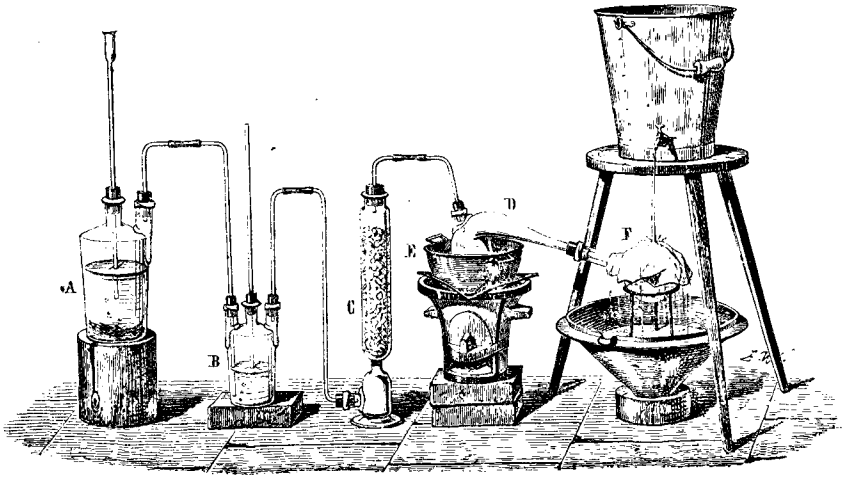


Fig. 68.

récipient à l'état de dissolution concentrée. En réglant convenablement la chaleur et le courant d'acide carbonique, on obtient une quantité d'acide pyrogallique qui représente 31 ou 32 pour 100 du poids de l'acide pyrogallique employé. (M. J. Liebig.)

L'acide pyrogallique cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en lames blanches, inodores, d'une saveur amère et astringente. Il fond à 115° et bout à 210°; sa vapeur est incolore et irritante. Sa solubilité dans l'eau est beaucoup plus grande que celle de l'acide gallique; sa dissolution, exposée au contact de l'air, s'altère, surtout à chaud; elle se colore en brun, et laisse, par l'évaporation, un résidu noir pulvérulent. Cet acide réduit complétement, même à froid, les sels d'or, de platine, d'argent et de mercure. Il produit, avec les sels de protoxyde de fer, une réaction caractéristique; il ne les précipite pas, comme le font les acides tannique et gallique, mais il les colore en bleu très intense. Lorsque le sel de fer est au maximum ou lorsqu'il s'est en partie peroxydé à l'air, les liqueurs prennent une teinte verdâtre. Il colore en brun une dissolution de bichromate de potasse.

L'acide azotique fumant réagit vivement sur l'acide pyrogallique : le mélange s'échauffe et se colore en brun avec dégagement de vapeurs rutilantes; peu à peu la couleur devient moins foncée, et, par évaporation, il se forme des cristaux d'acide oxalique.

L'iode sec ne réagit pas sur l'acide pyrogallique sec. Le brome, au

contraire, produit une réaction assez vive avec dégagement d'acide bromhydrique ; si l'on chasse l'excès du brôme, il reste une masse lourde jaunâtre qui, chauffée sur une lame de platine, s'allume, brûle avec une flamme bordée de vert et laisse une grande quantité de charbon. Ce produit bromé correspond à la formule $C^{12}H^{3}Br^{3}O^{6}$; il est presque insoluble dans l'eau froide ; mais, mis en ébullition avec de l'eau, il se dissout en partie et le reste se décompose. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. La dissolution est brune et possède une réaction acide assez prononcée. La dissolution alcoolique donne, par l'évaporation spontanée, de grands cristaux d'un brun clair qui paraissent être des prismes rhomboïdaux obliques. Les acides chlorhydrique et sulfurique ne paraissent pas réagir sur ce produit bromé ; mais l'acide azotique exerce une action vive avec dégagement de vapeurs rutilantes. Les alcalis produisent, dans la dissolution de ce composé bromé, une coloration rouge intense qui, sous l'influence de l'air, devient brune. La dissolution de ce produit devient bleue au contact du sulfate de fer. (M. Rosing.)

Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution d'acide pyrogallique, elle devient rouge, il se forme de l'acide chlorhydrique ; la liqueur, évaporée, laisse un résidu rouge d'un aspect gommeux.

L'acide sulfurique monohydraté dissout l'acide pyrogallique sans altération ; l'acide sulfurique dilué le rougit d'abord et finit par le noircir.

Une dissolution d'acide pyrogallique versée dans du lait de chaux produit un précipité d'une belle couleur pourpre qui passe rapidement au brun.

L'acide pyrogallique s'emploie dans la photographie ; on s'en sert aussi pour teindre les cheveux en noir.

Les pyrogallates ont été peu étudiés ; ils sont très solubles dans l'eau et s'oxydent facilement : aussi il est nécessaire d'évaporer les dissolutions de ces sels dans le vide pour les obtenir à l'état cristallin. Le pyrogallate de potasse cristallise en tables rhomboïdales. Les pyrogallates de cuivre et d'urane sont des précipités bruns. Les pyrogallates d'antimoine, d'étain et de plomb sont des sels blancs insolubles.

Acide métagallique ou gallulmique. $C^{12}H^{4}O^{4}$. — L'acide pyrogallique, porté à une température de 250°, se dédouble en eau et en acide métagallique :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide pyrogallique.}} = 2HO + \underbrace{C^{12}H^{4}O^{4}}_{\text{Acide métagallique.}}$$

Cet acide est noir, amorphe, inodore, presque complétement insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis ; il précipite des dissolutions alcalines en flocons noirs par les acides azotique, chlorhydrique, acétique, etc.

L'acide pyrogallique, maintenu pendant longtemps à une température

voisine de son poids de fusion, se décompose en acide métagallique et en eau. On comprend donc qu'en conduisant la distillation de l'acide gallique avec plus ou moins de rapidité, on obtienne des quantités très différentes d'acide pyrogallique qui peuvent être remplacées par de l'acide métagallique : ces deux acides sont toujours complémentaires l'un de l'autre dans la distillation du tannin ou de l'acide gallique. Nous citerons, du reste, une expérience qui démontre que l'acide métagallique n'est pas un produit nécessaire de la distillation de l'acide gallique, et qu'il doit, au contraire, sa formation à la décomposition même de l'acide pyrogallique.

Si on laisse tomber une petite quantité d'acide gallique sur du mercure chauffé à 250°, on voit se dégager des fumées blanches d'acide pyrogallique, et la surface de mercure n'est pas ternie, parce que dans ce cas l'acide gallique se trouve porté rapidement à une température qui détermine son dédoublement d'une manière très nette en acide carbonique et en acide pyrogallique. Si, au contraire, l'expérience se fait en jetant l'acide gallique sur un corps qui ne l'échauffe que lentement, on obtient des quantités très notables d'acide métagallique. (PELOUZE.)

ACIDE RUFIGALLIQUE OU PARA-ELLAGIQUE. $C^{14}H^4O^8$.

Cet acide se produit lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'acide gallique :

$$C^{14}H^6O^{10} = C^{14}H^4O^8 + 2HO.$$

L'acide para-ellagique se présente en petits grains cristallins d'un brun foncé, qui sont à peine solubles dans l'eau et très solubles dans la potasse caustique.

Lorsqu'on soumet l'acide para-ellagique à l'influence d'une température élevée, il se charbonne partiellement et se recouvre de petits cristaux prismatiques d'un rouge de cinabre.

Pour obtenir l'acide para-ellagique, on mélange 1 partie d'acide gallique avec 5 parties environ d'acide sulfurique concentré. La masse est chauffée lentement jusqu'à la température de 140°. On la laisse ensuite refroidir, puis on la fait tomber goutte à goutte dans de l'eau froide. Il se produit ainsi un précipité rouge, en partie floconneux, en partie cristallin. On sépare au moyen de lévigations la partie cristalline, et après l'avoir lavée sur un filtre, on la soumet à la dessiccation.

Les étoffes mordancées à l'alun ou aux sels de fer se colorent en rouge lorsqu'on les plonge dans une dissolution bouillante d'acide para-ellagique. (ROBIQUET.)

ACIDE ELLAGIQUE OU BÉZOARDIQUE. $C^{14}H^2O^7,3HO$.

C^{14}	1050,00		49,70
H^2	25,00		1,18
O^7	700,00		33,13
$(HO)^3$	337,50		15,99
	2112,50		100,00

La décomposition lente du tannin contenu dans la noix de galle produit quelquefois, indépendamment de l'acide gallique, un acide dont l'existence a été signalée par Braconnot, et qui a été décrit sous le nom d'*acide ellagique* par M. Chevreul.

Le résidu des noix de galle épuisées par l'éther contient une petite quantité de cet acide. (GUIBOURT.)

L'acide ellagique est une poudre cristalline, d'un gris jaunâtre, sans saveur sensible, à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'alcool; l'éther le précipite de cette dissolution. L'acide sulfurique froid le dissout sans l'altérer. Lorsque cette dissolution absorbe l'humidité de l'air, l'acide ellagique se dépose peu à peu en longs prismes minces et presque incolores.

Sous la double influence de l'air et des alcalis, l'acide ellagique s'altère, se colore fortement et se transforme en *acide glaucomélanique*, $C^{12}H^2O^6$ (MM. WŒHLER et MERCKLEIN). Une réaction prolongée change ce dernier acide en acide carbonique, en acide oxalique et en un acide noir particulier qui est déliquescent à l'air. Cet acide noir paraît se former directement par l'action des corps oxydants sur l'acide ellagique.

L'acide ellagique produit avec les sels de fer au maximum un précipité noir bleuâtre, semblable à ceux que forment les acides tannique et gallique; une partie de l'oxyde se trouve ramenée au minimum.

Les recherches de MM. Wœhler et Mercklein sur une espèce de bézoards qui diffèrent, par leur infusibilité et leur cassure terreuse, des bézoards dans lesquels on avait trouvé antérieurement l'acide lithofélique, ont donné un nouvel intérêt à l'histoire de l'acide ellagique. Ces chimistes ont constaté que la plus grande partie de ces bézoards est formée par un acide identique avec l'acide ellagique; comme ces calculs intestinaux se rencontrent chez des animaux qui se nourrissent de matières végétales contenant de l'acide tannique, il est probable que l'acide ellagique doit son origine à l'acide tannique.

Pour extraire l'acide ellagique des bézoards, il faut opérer de la manière suivante :

Les bézoards, privés de l'espèce de noyau existant dans leur intérieur, sont introduits dans un flacon renfermant une dissolution froide et concentrée de potasse caustique. On agite ce mélange jusqu'à dissolution complète des calculs, puis on abandonne la liqueur au repos. Dès qu'elle est éclaircie, on la décante au moyen d'un siphon, et l'on y fait passer un

courant d'acide carbonique. Il se précipite alors de l'ellagate de potasse que l'on exprime dans du papier joseph. Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne de l'acide ellagique.

ELLAGATES.

L'acide ellagique cristallisé a pour formule $C^{14}H^2O^7,3HO$; deux de ces 3 équivalents d'eau peuvent être éliminés par la chaleur; la composition de l'acide desséché $C^{14}H^2O^7,HO$ correspond à celle des ellagates qui ont pour formule générale $MO,C^{14}H^2O^7$.

Ellagate de potasse. $KO,C^{14}H^2O^7$. — Ce sel est cristallin, d'un gris jaunâtre, et peu soluble dans l'eau froide. Pour l'obtenir, on dissout l'acide ellagique dans de la potasse, puis on fait passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur.

Un autre sel de potasse pulvérulent, de couleur jaune, s'obtient en faisant digérer l'acide ellagique avec une dissolution alcoolique de potasse.

Ellagate de soude. $NaO,C^{14}H^2O^7$. — Ce sel offre l'aspect d'une poudre cristalline, de couleur jaune. Il est soluble dans l'eau. On le prépare comme l'ellagate de potasse.

Un ellagate basique de soude se produit quand on traite l'acide ellagique par une dissolution bouillante de soude caustique. Ce sel est cristallin, de couleur jaune, et très soluble dans l'eau. Il s'altère promptement au contact de l'air.

Ellagate de baryte. — Ce sel est de couleur jaune au moment où l'on vient de l'obtenir, mais il verdit promptement au contact de l'air. On le prépare en versant de l'acide ellagique dans de l'eau de baryte.

Ellagate de plomb. — L'ellagate de plomb est amorphe et de couleur jaune. Il devient d'un vert-olive lorsqu'on le soumet à la dessiccation. Ce sel se produit quand on mélange une dissolution alcoolique d'acide ellagique avec une dissolution alcoolique d'acétate de plomb.

ACIDE LUTÉOGALLIQUE.

Le principe colorant jaune de la noix de galle qui accompagne presque toujours le tannin, et surtout l'acide ellagique, a reçu le nom d'*acide lutéogallique*. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On le sépare de l'acide ellagique en dissolvant le mélange des deux acides dans la potasse caustique, en laissant la liqueur exposée à l'air. A mesure que la potasse en excès passe à l'état de carbonate, l'ellagate de potasse se précipite. Une fois le précipité réuni, on filtre, puis on ajoute dans la liqueur de l'acide chlorhydrique qui précipite l'acide lutéogallique.

(M. Guibourt.)

TANNIN DU CACHOU, ACIDE CACHUTIQUE. $C^{15}H^{5}O^{5},HO$.

Berzelius est le premier qui ait déterminé la nature chimique du cachou : il en avait extrait un principe astringent qu'il avait nommé *acide mimotannique, acide cachoutannique* ou *tannin* du *cachou*, et que nous appellerons avec M. Guibourt, *acide cachutique*. Ce composé a été étudié successivement par MM. Buechner et Svanberg.

L'acide cachutique se présente sous la forme d'une matière blanche, grenue, cristalline, d'une saveur astringente et ensuite douceâtre; il est à peine acide, très-peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il ne précipite pas l'émétique, il colore en vert la solution de perchlorure de fer, sans y former de précipité.

La dissolution aqueuse d'acide cachutique s'altère promptement au contact de l'air, se colore en rouge foncé et dépose des grains cristallins de *catéchine*. (M. Delffs.)

L'acide cachutique, soumis à la distillation, donne une huile empyreumatique de couleur jaune et un liquide aqueux dont la saveur est désagréable. Ce dernier produit se colore en brun sous l'action des alcalis, et précipite les sels de fer au maximum en gris verdâtre.

Les cachutates sont extrêmement altérables. On n'a pu jusqu'à présent les obtenir à l'état de pureté.

Le sel de potasse est gommeux, d'un brun foncé.

Les autres cachutates sont des précipités peu solubles dans l'eau.

On obtient l'acide cachutique en traitant le cachou pulvérisé par l'éther sulfurique, distillant l'éther, lavant le produit avec de l'eau froide, traitant ensuite par l'eau bouillante, et laissant refroidir la liqueur filtrée dans un vase de verre, à l'abri du contact de l'air.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CACHUTIQUE.

CATÉCHINE, ACIDE CATÉCHUCIQUE. $C^{40}H^{18}O^{16}$ (M. Zwenger).

La *catéchine* se produit quand on expose au contact de l'air une dissolution aqueuse d'acide cachutique. On rencontre aussi la catéchine dans le résidu qu'on obtient en traitant le cachou par l'eau froide. Elle a été trouvée sur des peaux tannées avec une décoction de cachou.

(Cooper.)

Cette substance forme des aiguilles brillantes, d'un aspect soyeux, qui fondent à 217°, et se prennent en une masse amorphe par le refroidissement.

La catéchine, soumise à la distillation, donne une huile empyreuma-

tique et un liquide aqueux renfermant une substance cristallisable, la *pyrocatéchine*, $C^{12}H^6O^4$. (M. Reinsch.)

Lorsqu'on abandonne la catéchine au contact de l'air humide, surtout en présence des alcalis, elle se colore en brun foncé.

Les acides minéraux affaiblis et l'acide acétique dissolvent la catéchine sans l'altérer; les acides concentrés la décomposent.

Les alcalis caustiques attaquent rapidement la catéchine en la colorant d'abord en jaune, puis en rouge, et finalement en noir.

La catéchine se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther, les alcalis et les carbonates alcalins.

La dissolution aqueuse de catéchine ne trouble ni l'eau de baryte, ni l'eau de chaux, ni les dissolutions de gélatine, d'amidon, d'émétique, de sels de quinine et de morphine. Elle précipite le perchlorure de fer en vert foncé, le sulfate de cuivre en brun ou en noir, et réduit les sels d'argent, d'or, de platine, à l'état métallique.

Pour obtenir la catéchine, on fait macérer pendant vingt-quatre heures du cachou dans de l'eau froide. Le résidu est repris par de l'eau bouillante qui dépose la catéchine en se refroidissant. On purifie cette substance par des cristallisations successives.

ACIDE RUBINIQUE. $C^{18}H^6O^9$.

La catéchine, dissoute dans les carbonates alcalins, se convertit rapidement, au contact de l'air, en un acide particulier nommé *acide rubinique* ou *acide rufocatéchucique*. On isole facilement ce produit en versant de l'acide chlorhydrique dans la liqueur.

L'acide rubinique présente l'aspect de flocons rouges, qui sont solubles dans l'eau, et noircissent promptement au contact de l'air.

Cet acide forme avec la potasse un sel extrêmement soluble dans l'eau et qui précipite en rouge les dissolutions métalliques.

(M. Svanberg.)

ACIDE JAPONIQUE. $C^{12}H^4O^4$,HO.

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air une dissolution de catéchine dans la potasse caustique, la liqueur noircit lentement, et l'acide chlorhydrique en sépare une matière noire, qui a été nommée *acide japonique*.

L'acide japonique est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il forme avec la potasse un sel de couleur noire qui précipite en noir les dissolutions métalliques. (M. Svanberg.)

TANNIN DU CAFÉ, ACIDE CAFÉTANNIQUE. $C^{70}H^{38}O^{34}$ (GERHARDT).

C^{70}	5250,00		57,53
H^{38}	475,00		5,20
O^{34}	3400,00		37,27
	9125,00		100,00

Cet acide, combiné avec la chaux, la potasse, la magnésie, la caféine, se rencontre dans les grains du café et dans le thé du Paraguay (*Ilex paraguayensis*).

L'acide cafétannique, désigné également sous le nom d'*acide chlorogénique*, cristallise parfois en mamelons incolores; mais on l'obtient ordinairement sous la forme d'une masse vitreuse, de couleur jaune. Il est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond, se charbonne, et répand une odeur de café grillé en dégageant des vapeurs qui se condensent en un liquide brun. L'acide sulfurique le dissout en prenant une couleur rouge de sang. Si on le chauffe en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se convertit en quinon.

La potasse dissout l'acide cafétannique en prenant une teinte jaunâtre.

L'acide cafétannique colore en vert les sels de fer au maximum, réduit à chaud l'azotate d'argent, ne trouble ni les dissolutions d'émétique, ni les dissolutions de gélatine, et précipite les sels de quinine et de cinchonine.

Les *cafétannates* sont peu connus. Le sel de plomb est blanc et amorphe. On l'obtient en précipitant le sous-acétate de plomb par l'acide cafétannique.

Pour extraire l'acide cafétannique des grains du café, on fait infuser ces grains dans de l'alcool. La liqueur est ensuite mélangée avec de l'eau, qui en sépare diverses matières grasses. On la porte à l'ébullition, puis on y ajoute de l'acétate de plomb. Il se produit du cafétannate de plomb insoluble. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide cafétannique. (M. PFAFF.)

L'ammoniaque donne avec l'acide cafétannique une liqueur jaune, qui verdit au contact de l'air en absorbant de l'oxygène, et renferme alors un nouvel acide, l'*acide viridique*, $C^{28}H^{14}O^{16}$. C'est à la présence d'une petite quantité de *viridate de chaux* que les graines de café doivent leur couleur verte. (M. ROCHLEDER.)

Il est facile de préparer l'acide viridique en ajoutant de l'ammoniaque à la liqueur qui résulte du traitement du chloroginate de plomb par l'acide sulfhydrique; on laisse le mélange exposé à l'air jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte d'un vert bleuâtre. On ajoute alors un excès d'acide acétique qui produit une coloration brune, et ensuite de l'alcool qui précipite des flocons noirs qui offrent quelque analogie avec l'acide métagallique (GERHARDT). La dissolution filtrée est précipitée par l'acétate

de plomb. Le viridate de plomb, recueilli sur un filtre, est, après plusieurs lavages, mis en suspension dans l'eau et traité par un courant d'hydrogène sulfuré. L'acide viridique, ainsi isolé, donne une dissolution brune qui, par l'évaporation, laisse une masse brune, amorphe.

Au contact de l'acide sulfurique, l'acide viridique prend une teinte verte avec les alcalis. Les viridates sont peu connus.

TANNIN DU MORUS TINCTORIA, ACIDE MORINTANNIQUE. $C^{60}H^{28}O^{34}$.

L'*acide morintannique* constitue, avec l'acide morique, la principale matière colorante du bois jaune des teinturiers (*Morus tinctoria*). Les dépôts observés par M. Chevreul dans les bûches de bois jaune sont formés en grande partie par cet acide.

L'acide sulfurique étendu réagit sur l'acide morintannique, en le transformant en acide morique et en glucose :

$$\underbrace{C^{60}H^{28}O^{34}}_{\text{Acide morintannique.}} + 8HO = \underbrace{3C^{16}H^{8}O^{10}}_{\text{Acide morique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Strecker.)

En traitant ces dépôts par de l'eau bouillante et en laissant refroidir la liqueur, on obtient l'acide morintannique, que l'on commence à purifier par des cristallisations successives; les cristaux sont repris par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, pour en séparer une matière résinoïde; lorsque la liqueur ne se trouble plus, on la filtre; par le repos, elle laisse déposer l'acide morintannique pur.

Cet acide présente l'aspect d'une poudre cristalline de couleur jaune. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Il fond à 200° et se décompose vers 270°, en dégageant de l'acide carbonique, de l'acide phénique et de la pyrocatéchine. Le chlore humide l'attaque vivement, et le convertit en une substance résinoïde de couleur jaune. L'acide azotique le transforme en *acide oxypicrique*. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid en prenant une teinte jaune : la liqueur, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, dépose une matière cristalline, de couleur rouge, qui a reçu le nom d'*acide rufimorique*. La même transformation s'opère avec l'acide chlorhydrique étendu et bouillant.

L'acide morintannique, chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, dégage de l'acide carbonique et de l'acide formique.

La dissolution d'acide morintannique précipite le sulfate de peroxyde de fer en noir, l'émétique en brun, les sels de cuivre en brun jaunâtre, le sulfate d'alumine en jaune en présence d'un carbonate alcalin, et l'acétate de plomb en jaune. Elle trouble les dissolutions de gélatine et les sels de quinine.

Les *morintannates* sont peu connus; ils se colorent tous en noir au contact de l'air.

Acide rufimorique. — Cet acide se présente sous la forme d'une poudre brune très soluble dans l'alcool et dans une eau ammoniacale. L'acide rufimorique se dissout très difficilement dans l'eau ordinaire; il est complétement insoluble dans l'éther. Il peut être chauffé jusqu'à 130° sans altération; mais à une température plus élevée, il produit des vapeurs qui, par le refroidissement, donnent une matière cristallisée analogue à l'acide oxypicrique. L'acide sulfurique dissout l'acide rufimorique en se colorant en rouge; il est transformé, par l'acide azotique, en acide oxalique et en un nouvel acide azoté. Il donne avec les alcalis des dissolutions cramoisies, et régénère l'acide morintannique lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse.

L'acide rufimorique est probablement le même corps que l'acide colorant de la cochenille. (M. WAGNER.)

TANNIN DU CHÊNE, ACIDE QUERCITANNIQUE.

L'acide tannique, retiré du chêne ordinaire (*Quercus robur*), diffère par ses propriétés du tannin de la noix de galle. Il ne se transforme pas en acide gallique au contact de l'air, et ne donne pas d'acide pyrogallique lorsqu'on le soumet à la distillation. L'acide sulfurique le change en une masse amorphe, de couleur rouge. Il précipite les sels de fer au maximum en noir bleuâtre. (STENHOUSE.)

Le thé noir (*Thea bohea*) contient de l'acide quercitannique. (M. ROCHLEDER.)

TANNIN DU QUINQUINA, ACIDE QUINOTANNIQUE. $C^{28}H^{19}O^{17}$ (M. HLASIWETZ).

C^{28}.....	2100,00	.....	52,01
H^{19}.....	237,50	.....	5,88
O^{17}.....	1700,00	.....	42,11
	4037,50		100,00

Le tannin contenu dans le quinquina s'y trouve combiné avec la quinine et la cinchonine. On l'extrait ordinairement de la manière suivante :

L'écorce de quinquina est mise en digestion avec un acide extrêmement affaibli, qui s'empare des bases et met le tannin en liberté. En ajoutant du carbonate de magnésie dans la liqueur, on obtient un précipité blanc de quinotannate de magnésie. Ce sel doit être lavé rapidement, car il s'oxyde au contact de l'air, et se colore en rouge. On le dissout ensuite dans de l'acide acétique, et après avoir filtré la liqueur, on la mélange avec une dissolution de sous-acétate de plomb. Il se produit ainsi un quinotannate de plomb insoluble, que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide quinotannique est jaune, d'une saveur astringente, soluble dans l'eau, les acides étendus, l'alcool et l'éther. Il dégage une odeur d'acide

phénique lorsqu'on le chauffe. Si on le traite par l'acide chlorhydrique affaibli, il donne une substance amorphe, de couleur rouge, qui se dissout dans les alcalis en leur communiquant une teinte verte.

(M. SCHWARTZ.)

La dissolution aqueuse d'acide quinotannique absorbe rapidement l'oxygène de l'air en prenant une teinte d'un brun rougeâtre. Le produit de cette altération est une substance particulière nommée *rouge cinchonique*.

L'acide quinotannique colore les sels de fer au maximum en vert. Il précipite l'émétique, l'amidon, la gélatine et l'albumine.

Les quinotannates sont à peine connus; ils s'altèrent promptement au contact de l'air. (M. HLASIWETZ.)

ROUGE CINCHONIQUE. $C^{12}H^6O^5$ (M. HLASIWETZ).

C^{12}.....	900,00	.....	61,01
H^6.....	75,00	.....	5,08
O^5.....	500,00	.....	33,91
	1475,00		100,00

Le rouge cinchonique est le produit de l'oxydation de l'acide quinotannique.

Ce corps, parfaitement desséché, présente l'aspect d'une masse brillante, d'un rouge foncé, qui est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les liqueurs alcalines. Il ne colore pas les sels de fer et précipite l'acétate de plomb. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il donne de l'acide pyrogallique, une matière huileuse et une substance d'un rouge de carmin d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, soluble dans les alcalis : cette substance n'a pas encore été étudiée.

Le quinquina renferme une quantité assez grande de rouge cinchonique, que l'on peut extraire de la manière suivante :

L'écorce de quinquina, préalablement épuisée par l'eau bouillante, est mise en digestion dans l'ammoniaque affaiblie. Au bout de quelque temps, on décante l'extrait ammoniacal et l'on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se précipite alors un mélange d'*acide quinovatique* et de rouge cinchonique. En traitant ce mélange par un lait de chaux, on obtient du quinovatate de chaux soluble et une combinaison insoluble de chaux et de rouge cinchonique. Cette combinaison est lavée à plusieurs reprises; on la décompose ensuite par l'acide chlorhydrique, qui s'empare de la chaux, et met le rouge cinchonique en liberté. On purifie le rouge cinchonique en le faisant dissoudre dans l'ammoniaque diluée, et en le précipitant par l'acide chlorhydrique. On le reprend enfin par de l'alcool, et l'on évapore la liqueur jusqu'à siccité. (M. SCHWARTZ.)

TANNAGE.

Les substances astringentes des végétaux sont employées dans les arts pour rendre les peaux imputrescibles. Après avoir fait l'étude chimique du tannin et de ses dérivés, nous croyons devoir présenter quelques généralités sur des industries importantes qui ont pour base l'action du tannin sur les peaux : nous voulons parler du *tannage*, du *hongroyage*, de la *mégisserie* et de la *chamoiserie*.

Le tannage est un art dans lequel on se propose de combiner le tannin avec la matière animale qui constitue la peau pour la rendre imperméable, élastique et imputrescible. Le tannin qui sert en général dans le tannage est celui qui existe dans l'écorce de chêne.

Le chêne dont l'écorce sert pour le tannage est le chêne à crochets (*Quercus glomerata*). Cette écorce est réduite en poudre soit sur les lieux mêmes, au moyen de moulins à pilons mus par l'eau ou le vent, soit dans les tanneries, où l'on se sert de cylindres qui hachent d'abord l'écorce, et de moulins qui la pulvérisent ensuite. L'écorce pulvérisée porte le nom de *tan*.

Le sumac (*Rhus coriaria, Coriaria myrtifolia*) est cultivé en raison du tannin que contiennent ses feuilles : réduites en poudre, elles servent surtout à tanner les peaux destinées à la *maroquinerie*.

Les peaux de bœuf et de buffle sont employées pour la fabrication des cuirs forts : on réserve pour les cuirs mous (*molleterie*) celles de vache, de veau et de cheval.

Le tanneur procède sur des peaux indigènes (peaux vertes) et sur des peaux sèches expédiées du Brésil et de Buenos-Ayres.

Lorsque les peaux vertes ne sont pas employées immédiatement, on les saupoudre de sel commun en gros cristaux pour les conserver. Les peaux sèches qui ont supporté cette salaison doivent être ramenées à l'état de peaux vertes avant toute opération ultérieure.

Pour opérer la conversion des peaux exotiques en peaux vertes, on les immerge pendant plusieurs jours dans l'eau; il faut les piétiner, les étirer, quelquefois même les soumettre à l'action d'une espèce de foulon, les plonger dans une eau de chaux faible et les *travailler sur un chevalet*.

Le lavage réitéré des peaux, dans tous les cas, est indispensable pour leur enlever le sang et les substances étrangères dont elles peuvent être imprégnées.

Les peaux destinées à la molleterie doivent en outre subir l'opération du *pelanage*, qui consiste à les passer successivement dans quatre ou cinq *pelains* ou cuves contenant un lait de chaux, en commençant par des pelains presque épuisés (*pelains morts*) pour arriver à un *pelain neuf* rendu plus énergique par une addition récente d'hydrate de chaux.

Le pelanage dure ordinairement trois semaines ou un mois; on juge

qu'il est terminé lorsque les poils se séparent facilement de la peau. Celle-ci est alors placée sur un chevalet, où un ouvrier armé d'un couteau émoussé, dit *couteau rond*, procède à l'ébourrage. Les peaux ainsi épilées sont plongées dans l'eau, où elles attendent les opérations subséquentes.

On les place de nouveau sur le chevalet, on leur enlève, au moyen d'un couteau tranchant à lame circulaire, les portions de chair qui leur sont encore adhérentes; on rogne les bords de la peau et les lambeaux inutiles. Avec une pierre de grès pareille à celle dont se servent les faucheurs, on adoucit le grain de la fleur en aplatissant les petites protubérances qu'a produites l'épilage, et enfin on nettoie avec le couteau circulaire les deux côtés de la peau jusqu'à ce qu'elle soit bien blanche et que l'eau sorte sans aucune impureté.

On reproche à ce procédé, généralement suivi pour la molleterie, l'emploi de la chaux, dont on ne peut enlever les dernières portions dans l'opération du tannage; la chaux se combine avec le tannin et forme un composé qui diminue beaucoup la souplesse du cuir.

Pour remédier à ce grave inconvénient, M. Félix Boudet a proposé de substituer à la chaux la soude décarbonatée par la chaux : M. Boudet emploie, pour 1000 kilogrammes de peaux vertes, 20 kilogrammes de carbonate de soude, 15 kilogrammes de chaux et 500 litres d'eau. Par ce procédé, on obtient le gonflement et l'épilage en deux ou trois jours : le travail des peaux au chevalet est beaucoup plus facile, et les autres opérations du tannage s'exécutent plus promptement : ce procédé n'est pas généralement employé, il agit peut-être avec trop de rapidité pour donner un bon cuir.

On a proposé également de se servir de la chaux qui a servi à l'épuration du gaz d'éclairage : mélange de chaux vive, de chaux carbonatée, d'hyposulfite, de sulfite et de sulfate de chaux, de sulfure, de sulfhydrate, de sulfure et de cyanure de calcium. (M. LINDNER.)

L'ébourrage des peaux destinées à la confection des cuirs forts ne s'effectue pas de la même manière que pour la molleterie. Aux pelains on a substitué l'*échauffe*, qui consiste à faire subir aux peaux entassées dans une chambre chauffée entre 20° et 25° une légère fermentation putrid qu'on est souvent obligé de modérer en répandant sur les peaux un peu de sel. Dans plusieurs tanneries on se contente d'échauffer les peaux au moyen de la vapeur.

Au bout de vingt-quatre heures, les peaux sont convenablement disposées pour être épilées par les procédés ordinaires.

A l'ébourrage succède le *gonflement*, qui a pour but de disposer les peaux par l'écartement de leurs pores à être plus facilement perméables à la matière tannante; c'est au moyen d'une liqueur acide qu'on obtient ce résultat pour les peaux molles.

On a pendant longtemps employé à cet effet de l'orge délayée dans de l'eau qu'on faisait passer à la fermentation acide par l'addition d'un peu

de levûre de bière; mais maintenant on procède à cette opération par la méthode appelée *jusée*, en plongeant les peaux dans du jus de tan aigri, préparé avec de la *tannée*, qui est du tan ne contenant plus que quelques faibles portions de tannin. On procède d'abord avec du jus peu concentré marquant 4° à l'aréomètre : on porte cette densité jusqu'à 9°, en ajoutant dans les cuves quelques paniers de tannée et même de tan neuf. Lorsque les peaux commencent à prendre la couleur du cuir, on les abandonne pendant quinze jours à elles-mêmes : après ce temps, elles peuvent supporter l'opération du tannage.

Le gonflement des peaux destinées à la confection des cuirs forts ne diffère pas sensiblement de la molleterie; on fait passer successivement ces peaux dans huit cuves, et la liqueur est rendue plus acide par l'addition d'une certaine quantité d'acide sulfurique dans les *passements* qu'on amène ainsi à 10° et 12°. Cette addition abrége le temps du gonflement; mais lorsqu'elle n'est pas faite avec soin, elle nuit à la qualité du cuir.

Depuis que l'usage de l'acide sulfurique a prévalu dans la fabrication, la qualité du cuir a considérablement baissé. Par l'action de l'acide sulfurique, le cuir est plus spongieux, et ce n'est que par des procédés mécaniques qu'on arrive à lui donner une fermeté factice qui ne se conserve pas.

Les peaux molles gonflées sont portées dans des cuves de maçonnerie enfoncées en terre, ou plus souvent de bois : on les stratifie avec du tan réduit en poudre. Lorsque la cuve est remplie, on fait arriver une eau de tan en quantité suffisante pour humecter les peaux et le tan, et faciliter la combinaison de la matière animale avec le tannin. Ce contact dure quatre, six ou huit mois, suivant l'épaisseur des peaux; on ouvre une fois la fosse pendant cette période, on retire les peaux et le tan épuisé, et l'on replace les peaux avec de nouveau tan, de manière que les cuirs qui étaient au fond de la cuve reviennent à la partie supérieure. Après cette opération, les peaux sont complétement converties en cuirs qu'on nettoie et qu'on livre à la corroierie.

Le tannage des cuirs ne diffère du précédent que par le temps de leur séjour dans les fosses, qui est de dix-huit mois à deux ans. Pendant ce temps, on les retire plusieurs fois pour les changer de place dans la fosse et les mettre en contact avec de nouveau tan.

Les cuirs sortant des fosses sont portés dans des greniers aérés, où, après les avoir nettoyés avec des brosses, on les suspend pendant plusieurs jours pour opérer leur dessiccation.

Les cuirs forts ainsi préparés ont une consistance spongieuse, qu'il faut faire disparaître pour qu'ils puissent être employés utilement, surtout à la confection des semelles; on les soumet donc, lorsqu'ils sont secs, à une opération qu'on appelle *martelage*, parce qu'elle s'opère souvent au moyen d'un marteau qu'on fait agir sur le cuir étendu sur des blocs de pierre ou de marbre. On emploie aussi avec avantage des

rouleaux qui pressent sans choc sur le cuir reposant sur des stocs chauffés à la vapeur.

Plusieurs améliorations ont été apportées à l'art du tanneur : elles ont eu surtout pour objet d'abréger le temps du tannage. Ainsi, dans un de ces procédés, les peaux épilées et gonflées sont stratifiées avec du tan dans une cuve à double fond; on les immerge d'eau ou de jusée faible; tous les jours, on soutire le liquide pour le reporter sur la partie supérieure de la fosse. On renouvelle le tan plusieurs fois par mois, et, au bout de quatre mois, on obtient un cuir qui paraît être d'aussi bonne qualité que celui qui provient d'un plus long séjour dans les fosses.

Dans une autre méthode, on diminue la proportion de tan, qu'on remplace par des jus concentrés, et l'on arrive ainsi à un tannage très prompt.

On a proposé d'augmenter la puissance d'absorption de la peau en la plaçant, après le débourrage, dans un passement composé d'excréments et d'oxyde de cuivre, D'après l'auteur de ce procédé, M. Carrière, le tannage ne durerait que trois mois.

On procède encore en faisant arriver la liqueur tannante d'une certaine hauteur entre deux peaux maintenues par des châssis, de manière à exercer sur elles une pression qui force le liquide à les pénétrer lentement et même à suinter sur leur surface extérieure.

On accélère également l'absorption du tannin en suspendant les peaux dans un vase hermétiquement fermé, dans lequel on introduit une dissolution de tan, après avoir fait le vide.

Enfin, on a imaginé de faire avec deux peaux, qui ont reçu un premier tannage dans une dissolution légère de tan, un sac qu'on suspend et qu'on remplit d'une dissolution de tan froide; on recueille la liqueur à mesure qu'elle suinte, et on la reverse dans le sac de manière qu'il soit toujours plein.

Lorsque les peaux commencent à acquérir la fermeté que leur communique le tannage, on élève la température de l'atelier de 20° à 55°, et on la maintient jusqu'à ce que les cuirs aient sur tous les points cette dureté et cette fermeté qui annoncent la fin du tannage. Par ce procédé, on assure qu'on parvient en dix jours à convertir les peaux en cuirs, lorsque par la méthode ancienne il aurait fallu dix mois.

On ne saurait trop applaudir à des tentatives qui doivent avoir pour but, tout en conservant aux cuirs leur qualité, de diminuer le séjour des peaux en fosse, qui est si dispendieux par la mise de fonds qu'il exige; mais nous devons faire observer que jusqu'à présent l'expérience semble avoir prouvé que, pour obtenir des cuirs imperméables, il ne faut pas brusquer la combinaison de la gélatine avec le tannin. Des cuirs tannés avec précipitation ont bien à l'œil tous les caractères des cuirs de bonne qualité, mais c'est surtout par l'usage que celle-ci peut être appréciée.

Quand on veut agir trop rapidement, on emploie des liqueurs astrin-

gentes trop concentrées, il se forme à la surface de la peau une combinaison de tannin et de matière organique azotée qui devient imperméable et empêche la liqueur active de pénétrer profondément dans la peau. On comprend en outre qu'une combinaison lente de tannin et de substance azotée présente plus de stabilité et de consistance que celle qui serait opérée en peu de temps.

Lorsque Séguin annonça au gouvernement qu'il avait trouvé le moyen de réduire à six semaines l'opération du tannage, il présentait, à l'appui de son assertion, des cuirs du plus bel aspect. Cette découverte excita tant d'enthousiasme, que l'on confia à son auteur la fabrication et la fourniture des cuirs nécessaires au service des armées, et même la faculté de requérir toutes les matières premières nécessaires à leur confection. Mais ces fournitures ne tardèrent pas à être l'objet des plaintes les plus vives sur leur mauvaise qualité et leur peu de durée, au point qu'il fallut renoncer au tannage proposé par Séguin.

Séguin procédait à l'épilage et au gonflement des peaux au moyen de l'acide sulfurique à 1/500e; il obtenait ainsi des résultats très prompts. Les peaux acquéraient un gonflement qui dépassait de beaucoup celui produit par la jusée; elles étaient donc dans les dispositions les plus favorables pour absorber en très peu de temps le tannin qu'on leur présentait à l'état de dissolution concentrée : mais les cuirs, quelquefois *creux*, étaient le plus souvent trop durs et cassants.

MAROQUIN.

Nous avons dit que le sumac contient assez de tannin pour pouvoir être employé utilement dans le tannage. Cette substance sert surtout à la préparation du maroquin. Les peaux de chèvre sont consacrées à cette fabrication. Elles doivent subir les deux opérations préliminaires, l'épilage et le gonflement. Si les peaux retenaient une partie, quelque faible qu'elle fût, de la chaux employée dans ces deux opérations, les matières destinées à colorer les maroquins se trouveraient altérées : tous les soins tendent donc à enlever les dernières traces de chaux, soit par des moyens mécaniques, soit par un *confit* de son dans lequel il se développe des acides lactique et acétique.

Lorsque les peaux ont subi ces préparations, on choisit celles qui sont belles et sans taches, et on les destine à la confection du maroquin rouge; les autres subissent des colorations différentes.

Le maroquin rouge est passé à la teinture avant d'être tanné. Les peaux sont d'abord pliées en deux du côté de la chair et cousues en sac pour qu'elles puissent retenir l'air qu'on doit y insuffler. Elles sont passées au mordant d'alun, et, si l'on veut obtenir plus d'éclat, au chlorure d'étain. Lorsqu'on a enlevé l'excès du mordant, on plonge les peaux dans un tonneau qui contient un bain de cochenille, dans lequel on les agite pendant une demi-heure; on renouvelle le bain en agitant encore les

tonneaux pendant le même temps. Les peaux se trouvent alors colorées et sont disposées pour le tannage.

Pour effectuer cette opération, on découd une portion du sac et l'on y introduit le sumac en poudre et la quantité d'air nécessaire pour le gonfler. Le ballon, fermé avec soin à l'aide d'une ficelle, est plongé dans un bain léger de sumac où des ouvriers l'agitent pendant quatre heures. Un second bain plus chargé en sumac, dans lequel on procède de la même manière, suffit pour tanner les peaux en vingt-quatre heures. On les passe ensuite au séchoir. Les maroquins d'une autre couleur sont tannés au moyen d'une pâte de sumac à moitié épuisée, dans laquelle on promène vivement les peaux; on réitère cette opération avec du sumac neuf, et le tannage, comme pour le maroquin rouge, est terminé en vingt-quatre heures. Les peaux reçoivent une *façon* qui leur enlève la pâte de sumac; on les met sécher et on les conserve pour les colorer diversement à mesure des besoins. La couleur noire est donnée avec une dissolution d'acétate de fer; le bleu, avec une cuve d'indigo, de chaux et de sulfate de fer ou avec du bleu de Prusse; les autres couleurs sont produites par le bois de Campêche, la cochenille, etc.

Les maroquins, après leur teinture, sont comprimés à la presse hydraulique, qui leur enlève la plus grande partie de leur humidité. On les façonne ensuite pour faire disparaître les plis; on les corroie, on les lustre et on les lisse au moyen de cylindres de cristal de roche, et on leur donne le *grain* avec la paumelle de bois et de liége.

CORROYAGE.

Les cuirs mous sont livrés au corroyeur, dont l'art consiste à les lustrer, à leur donner du brillant, de la souplesse par un travail manuel, à maintenir cette souplesse par l'introduction de corps gras entre leurs pores; on leur donne ensuite la couleur noire qui permet d'entretenir facilement le cuir à l'aide du cirage.

Le corroyeur livre cependant à la consommation des cuirs qui n'ont été que façonnés et qu'on appelle *cuirs étirés*. A cet effet, les cuirs humectés sont placés sur une claie à bâtons flexibles, où un ouvrier les piétine avec des chaussures appelées *escarpins*, jusqu'à ce que toutes les inégalités aient disparu. Après ce *défonçage*, les cuirs sont portés sur un chevalet pour y être *drayés*. On enlève avec un couteau à deux manches les portions de chair qui adhèrent encore au cuir; on se sert aussi pour le drayage d'un couteau annulaire appelé *lunette*, qui agit sur les cuirs suspendus, mais en enlevant du centre du cuir des portions beaucoup plus minces que ne le fait le couteau à manche. Les cuirs sont encore défoncés de nouveau, puis étendus sur une table où ils sont soumis à l'action d'un instrument de bois dur, appelé *paumelle*, bombé en dessous et cannelé; un ouvrier le promène sur toute la surface du cuir pour lui donner le grain, qui varie suivant la dimension des cannelures de la

paumelle. L'opération à la paumelle est souvent précédée de la mise en noir, qu'on pratique en imprégnant le cuir d'une dissolution de sulfate de fer ou d'une dissolution de fer dans de la bière aigrie ou dans du vin altéré. Lorsque le cuir est à moitié sec, on réitère deux ou trois fois cette opération.

On colore aussi les cuirs avec une liqueur préparée avec de la gomme, du bois d'Inde, de la noix de galle et du sulfate de fer : c'est le *noir des chapeliers*.

Le cuir destiné à être *mis en suif* est présenté du côté de la chair à un feu clair qui élève la température au point d'empêcher le suif fondu dont on l'imprègne de se figer de deux côtés, surtout du côté de la chair; il est étendu ensuite sur une table; on le nettoie du côté de la fleur, on l'étire et on la passe à la paumelle.

Cuirs en huile. — On imprègne quelquefois les cuirs d'huile de poisson, ou encore mieux de *dégras*, produit dont nous parlerons à l'article *Chamoiserie*. Le dégras *nourrit* mieux la peau que l'huile; il lui donne plus de souplesse. On emploie l'huile ou le dégras lorsque le cuir conserve encore quelque humidité : le corps gras remplace peu à peu l'eau à mesure que le cuir sèche. On foule la peau, on la passe de nouveau à l'huile; on la dégraisse du côté de la fleur avec une légère lessive de potasse; on la met en couleur et on la passe à la paumelle. On rend les cuirs imperméables au moyen de matières grasses, résineuses ou gommeuses.

On prépare la variété de cuir connue sous le nom de *veau ciré*, en appliquant d'abord sur la chair un mélange d'huile et de dégras, puis sur la fleur de l'huile de poisson et en étendant successivement un cirage composé de suif, d'huile et de noir de fumée, un second fait avec de la colle de peau et du suif, et enfin, à l'aide d'une éponge, une couche de colle. Ce cuir est très employé.

Lorsqu'on veut conserver au cuir sa couleur naturelle, il faut choisir les plus belles peaux, les lisser avec soin : la couleur factice qui est donnée avec une infusion de graine d'Avignon et de safran a toujours pour but de masquer une fabrication défectueuse.

Les peaux ne subissent pas toutes l'opération du tannage. On remplace dans ce cas le tannin par des dissolutions salines, comme pour les cuirs hongroyés et mégissés.

Cuir hongroyé. — Les peaux destinées au hongroyage ne sont pas épilées; on les tond avec soin; on les immerge à chaud dans une dissolution de chlorure de sodium et d'alun; on les y piétine; on réitère cette opération; on laisse tremper les cuirs pendant huit jours dans une dissolution d'alun, et on les expose à l'air et au soleil pour les faire blanchir et sécher.

Ce cuir est ensuite mis au suif, qu'on applique fondu et chaud. On facilite sa pénétration en maintenant les cuirs dans une étuve et en les suspendant au-dessus d'un brasier de charbon du côté de la chair; les

cuirs sont ensuite introduits dans un étendoir pour obtenir le durcissement du suif.

La *mégisserie* opère sur des peaux d'agneau et de chevreau épilées, et sur celles qui conservent leurs poils.

Pour ébourrer ces peaux, on les enduit du côté de la chair d'une bouillie de chaux et d'orpiment, qui fait tomber le poil au bout de vingt-quatre heures. On supprime cette opération lorsque les peaux doivent conserver leur laine. M. F. Boudet pense que l'orpiment n'agit qu'en cédant du soufre à la chaux; il a démontré qu'on épile très facilement avec du sulfure de calcium. Les peaux subissent alors le travail du chevalet. Elles sont ensuite plongées dans un bain d'eau et de son, appelé *confit*, dans lequel la fermentation ne tarde pas à s'établir et développe de l'acide lactique qui opère le gonflement; puis les peaux gonflées sont immergées dans une dissolution chaude d'alun et de sel marin.

Après ces opérations successives, on expose pendant douze à quinze heures les peaux dans un mélange de farine, de cervelle ou de jaunes d'œufs délayés dans la solution précédente. On suspend ensuite pendant douze à quinze jours les peaux dans un séchoir, on les humecte, on les étire, on les laisse sécher; on les travaille au chevalet et avec le *couteau de rivière*, enfin on les effleure.

MM. Knapp et Parrault ont proposé, dans ces derniers temps, de tanner les peaux avec des dissolutions métalliques. L'action tannante des sels de fer, quoique connue depuis longtemps, n'avait pas encore été utilisée. Voici de quelle manière il faut opérer par le nouveau procédé. On prépare deux bains formés, l'un par de l'eau de savon, et l'autre par une dissolution de fer, d'alumine ou de chrôme. La dissolution de savon ne doit pas contenir plus de $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{30}$ de savon; si l'on se sert de savon à la soude (le savon mou est préférable au savon dur lorsqu'on ne tient pas à la couleur), le bain doit être maintenu à la température de 30° R. D'un autre côté, on prépare la dissolution du sel tannant qui doit être au dixième, que ce soit du perchlorure de fer qui colore la peau en rouge brun, du chlorure de chrôme qui produit une coloration gris bleu ou du chlorure d'aluminium qui ne colore pas. Ces dispositions prises, on plonge les peaux dans une des dissolutions métalliques, on les y agite, puis on les retire et on les y replonge successivement, jusqu'à ce qu'elles soient bien pénétrées. Quarante-huit heures suffisent pour obtenir ce résultat. Les peaux, préparées et égouttées, sont jetées dans l'eau de savon; lorsque la réaction est complète, elles sont lavées et séchées. Ce procédé, très différent de la megisserie, semble aboutir au même but. Il faut ajouter qu'il est plus rapide, et qu'il donne une peau plus simple, plus brillante et d'un toucher plus doux.

Cuirs vernis. — La préparation des cuirs vernis exige deux opérations : l'*apprêtage* et le *vernissage*.

La première opération est destinée à fermer tous les pores de la peau.

Dans ce but, on se sert d'huile de lin rendue siccative par une ébullition prolongée avec de l'oxyde de plomb, et épaissie avec de la craie. Après avoir étendu plusieurs couches successives de ce mélange sur la peau, on la ponce avec soin, puis on étend une couche de l'apprêt précédent, mélangé à du noir d'ivoire ; on ponce une dernière fois ; et enfin on procède au vernissage avec un vernis composé d'huile de lin, de bitume de Judée, de vernis gras et d'essence de térébenthine. Il est très important, pour que le vernissage réussisse bien, que le tannage et le corroyage des cuirs aient été faits convenablement ; que le dégras soit de bonne qualité, que sa répartition sur la peau ait été effectuée également et sans excès, car, dans ce cas, le dégras empêche les premiers apprêts de sécher, et, après le vernissage, la peau ne tarde pas à prendre une apparence graisseuse.

Cuir de Russie. — Le cuir de Russie se prépare de la manière suivante : Les peaux, préalablement tannées comme à l'ordinaire, écharnées et façonnées sur le chevalet, sont mises en macération, pendant quarante-huit heures, dans un bain qui est préparé en prenant, pour dix peaux, un kilogramme de farine de seigle que l'on fait fermenter avec du levain en le délayant dans une quantité d'eau suffisante ; les peaux sont ensuite placées dans de grandes cuves pleines d'eau, où elles se dégorgent, puis on les lave avec soin. Cette opération faite, on les travaille deux fois par jour, pendant quinze jours, dans une décoction d'écorce de saule, et l'on termine en les imprégnant d'une huile empyreumatique qui est obtenue par la distillation de l'écorce de bouleau. Ce cuir est très recherché, parce qu'il n'est pas sujet à se moisir et que son odeur pénétrante repousse les insectes.

Peau de chagrin. — En France, les tanneurs imitent assez bien la peau de chagrin. Ils prennent des peaux de mouton ou de chèvre sortant des pelains, les font tremper dans l'eau, les écharnent, les replongent dans l'eau ; puis ils les mettent sur le chevalet, les frottent avec un morceau de bois, les remettent tremper, les foulent et les façonnent de chair et de fleur. Ils mettent ensuite pendant deux heures dans de l'eau chaude contenant de la poudre de tan. Après cela, ils les couchent en fosse pendant huit jours ; en les levant de fosse, on les tord pour en faire sortir le jus, puis on les met sur le chevalet et on les passe avec un couteau rond : ce qui s'appelle *ravaler*.

Ces peaux, exposées à l'air jusqu'à ce qu'elles soient à peu près demi-sèches, étirées et partagées en deux, sont noircies avec du noir ordinaire de corroyeur et enfin séchées. Quand elles sont sèches, on les ramollit avec de l'eau, et dans cet état on les met sur des planches, on les étire en tous sens et on les fixe tout autour avec des clous, on leur donne ensuite le grain avec des planches de cuivre qu'on applique dessus bien chaudes. Ces planches de cuivre sont gravées en grains et imprimées sur les peaux à l'aide d'une presse semblable à celle des imprimeurs en taille-douce.

CHAMOISERIE.

Pour chamoiser les peaux, qui sont de même nature que celles employées dans la mégisserie, on procède aux opérations préliminaires de la mégisserie jusqu'au gonflement. Alors on enduit d'huile de poisson les peaux étendues sur une table ; on les porte dans une auge de bois où elles supportent pendant deux ou trois heures le choc d'un pilon qui force l'huile à les pénétrer ; on les *évente*, c'est-à-dire qu'on les expose à l'air. On réitère plusieurs fois cette percussion et cet évent en ajoutant à chaque fois une nouvelle portion d'huile ; on porte même les peaux dans une étuve pour faciliter l'introduction de l'huile dans les pores de la peau. On passe les peaux au chevalet pour enlever l'épiderme ; on les dégraisse avec une lessive tiède de potasse à 2°, et on leur rend leur souplesse en les étirant et en les polissant avec un instrument appelé *polissoir*, qui est muni d'un fer qui les ramollit et assouplit la peau sans lui rien enlever.

Enfin, la dernière opération de la chamoiserie est le *remaillage :* elle est une des plus délicates, car il s'agit de faire cotonner la peau en arrachant en quelque sorte sa fleur avec un couteau qui ne tranche pas.

Les peaux pénétrées d'huile sont soumises, ainsi que nous l'avons dit, à un léger lessivage qui saponifie l'excès d'huile. Cette eau de savon a été pendant longtemps rejetée comme inutile ; mais, depuis plusieurs années, on a reconnu qu'elle pouvait être utilement employée pour le corroyage. On fait donc évaporer l'eau de dégraissage jusqu'à expulsion de toute humidité, et l'on obtient ainsi un savon mou appelé *dégras*, qui remplace avec avantage l'huile de poisson dans la corroierie.

Séguin ajoutait, vers la fin de l'évaporation, de l'acide sulfurique étendu qui décomposait le savon en laissant dans l'intérieur de la peau des acides gras insolubles.

ACIDE MÉCONIQUE. $C^{14}HO^{11},3HO$.

C^{14}	1050,00		42,00
H	12,50		0,50
O^{11}	1100,00		44,00
3HO	337,50		13,50
	2500,00		100,00

Historique. — L'acide méconique, entrevu en 1804 par Séguin, fut isolé pour la première fois par Sertuerner en 1805. Les propriétés de cet acide ne nous sont bien connues que depuis les travaux de Robiquet. Sa composition a été établie par M. Liebig.

Propriétés. — L'acide méconique est solide ; il cristallise en paillettes

blanches, douces au toucher, d'une saveur acide et astringente. Ces cristaux sont inaltérables à l'air ; ils renferment 9 équivalents d'eau de cristallisation, qu'ils perdent complétement à 120° ; ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on soumet à la distillation de l'acide méconique hydraté, il se dégage 2 équivalents d'acide carbonique, et il se forme un nouvel acide, l'*acide coménique ;* si l'on élève la température à 260°, l'acide coménique perd 2 équivalents d'acide carbonique et se transforme en acide *pyroméconique :*

$$\underbrace{C^{14}H^4O^{14}}_{\text{Ac. méconique hydraté.}} = \underbrace{C^{12}H^4O^{10}}_{\text{Acide coménique.}} + 2CO^2.$$

$$\underbrace{C^{12}H^4O^{10}}_{\text{Acide coménique.}} = \underbrace{C^{10}H^4O^6}_{\text{Acide pyrocoménique.}} + 2CO^2.$$

La transformation de l'acide méconique en acide coménique se produit dans plusieurs circonstances : il suffit de faire bouillir une dissolution d'acide méconique pour dégager de l'acide carbonique et produire de l'acide coménique. Les acides et les alcalis déterminent également cette transformation ; aussi la préparation de l'acide méconique n'est pas sans difficulté : en cherchant à décomposer un méconate, on transforme souvent l'acide méconique en acide coménique.

Le chlore et le brôme forment avec l'acide méconique des composés qui seront examinés plus loin (*acides chlorocoménique* et *bromocoménique*).

L'acide azotique attaque avec énergie l'acide méconique, en produisant de l'acide cyanhydrique et de l'acide oxalique.

La potasse en dissolution concentrée réagit à chaud sur l'acide méconique et le transforme en un mélange d'oxalate et de carbonate de potasse. Il se produit en outre une matière brune dont la nature est encore inconnue.

Il est facile de reconnaître l'acide méconique à la coloration d'un rouge de sang que lui communiquent les sels de peroxyde de fer. Cette coloration résiste à l'action du chlorure d'or, et se distingue par cette propriété de la teinte rouge que les sulfocyanures alcalins donnent avec les sels de fer au maximum (M. Vogel). Les hypochlorites alcalins font disparaître cette coloration rouge de l'acide méconique (Gerhardt).

État naturel. — L'acide méconique se rencontre dans l'opium. On le trouve aussi dans les capsules du pavot de nos climats.

Préparation. — L'acide méconique se prépare en décomposant les méconates cristallisés par un acide énergique.

On le retire ordinairement d'une solution alcoolique d'opium, en la traitant par du chlorure de calcium, qui précipite l'acide méconique à l'état de méconate de chaux. On purifie le méconate et l'on extrait ensuite

l'acide méconique au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, mais il est coloré et retient encore de la chaux ; pour le purifier, on le transforme en méconate d'ammoniaque qui, après quelques cristallisations, donne un sel incolore ; en le décomposant par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient de l'acide méconique très pur. (M. How.)

MÉCONATES.

L'acide méconique est tribasique ; il prend, par conséquent, 3 équivalents de base pour former des sels neutres.

Tous les méconates sont soumis aux lois qui régissent les sels formés par des acides tribasiques ; ils contiennent souvent de l'eau qui joue le rôle de base.

Voici les formules des principaux méconates :

Méconates de potasse..... $(KO)^3,C^{14}HO^{11}$. / $(KO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$. / $KO(HO)^2,C^{14}HO^{11}$.

Méconate de baryte..... $(BaO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$.

Méconates de chaux..... $CaO,(HO)^2,C^{14}HO^{11},3HO$. / $(CaO)^2,HO,C^{14}HO^{11},2HO$.

Méconate de plomb..... $(PbO)^3,C^{14}HO^{11},3HO$.

Méconates d'argent..... $(AgO^3),C^{14},HO^{11}$. / $(AgO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$.

Les méconates qui renferment 1 ou 2 équivalents d'oxyde métallique sont incolores, à moins que cet oxyde ne soit coloré.

Les sels dont la base est exclusivement formée par un oxyde métallique sont de couleur jaune.

La plupart des méconates insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide acétique.

Les sels de peroxyde de fer produisent avec les méconates une coloration d'un rouge de sang.

Les méconates ont été analysés par MM. Liebig, Stenhouse et How.

Méconate neutre de potasse. $(KO)^3,C^{14}HO^{11}$. — Ce sel s'obtient en ajoutant de la potasse en excès dans une dissolution de méconate acide de potasse.

Le méconate neutre de potasse se décompose au contact d'une dissolution bouillante de potasse : il se produit du carbonate et de l'oxalate de potasse, ainsi qu'une matière brune dont la nature n'est pas encore connue.

Méconate acide de potasse. $(KO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$ (à 100°). — Le méconate acide de potasse forme des aiguilles blanches, d'un aspect soyeux, peu solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau bouillante.

Il faut, pour obtenir le méconate acide de potasse, verser de la potasse dans une dissolution de méconate de chaux.

Méconate suracide de potasse. $KO,(HO)^2,C^{14}HO^{11}$. — Ce sel offre l'aspect d'aiguilles brillantes. Pour l'obtenir, on ajoute de l'acide chlorhydrique dans une dissolution de méconate acide de potasse, puis on concentre doucement la liqueur.

Méconate neutre de soude. — Ce méconate est incristallisable, efflorescent à l'air et très soluble dans l'eau.

Méconate acide de soude. — L'acide méconique forme avec la soude un sel acide qui se présente en aiguilles déliées, assez solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

On obtient le méconate acide de soude en faisant digérer du méconate de baryte avec une dissolution aqueuse de sulfate de soude, ou bien en mélangeant une infusion alcoolique d'opium avec une dissolution alcoolique d'acétate de soude. (SERTUERNER.)

Méconate suracide de soude. — Il existe un méconate de soude suracide : ce sel est grenu, très dur et peu soluble dans l'eau.

Méconate neutre d'ammoniaque. — Le méconate neutre d'ammoniaque cristallise en prismes quadrilatères, solubles dans une fois et demie leur poids d'eau.

Méconate acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$ (à 100°). — Ce sel offre l'aspect d'aiguilles fines et incolores, solubles dans l'eau. On l'obtient en traitant, à une douce chaleur, de l'acide méconique par une dissolution étendue d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de méconate acide d'ammoniaque, dans laquelle on a ajouté un excès d'ammoniaque, il se produit du coménamate d'ammoniaque.

Méconate suracide d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(HO)^2,C^{14}HO^{11},2HO$. — L'ammoniaque se combine avec l'acide méconique en une autre proportion pour donner naissance à un sel suracide en cristaux durs et grenus, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude. Il perd à 100° son eau de cristallisation. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de méconate acide d'ammoniaque.

Méconate acide de baryte. $(BaO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$. — Le méconate acide de baryte est blanc, amorphe. Ce sel se dissout à peine dans l'eau ; il est plus soluble dans l'acide acétique.

On produit le méconate acide de baryte en précipitant un méconate alcalin par du chlorure de calcium.

Méconate acide de chaux, $(CaO)^2,HO,C^{14}HO^{11},2HO$. — Ce sel est gélatineux et d'un blanc jaunâtre. Pour l'obtenir, on ajoute un excès d'ammoniaque dans une dissolution de méconate acide de potasse, puis on y verse du chlorure de calcium.

Méconate suracide de chaux. $CaO,(HO)^2,C^{14}HO^{11},3HO$. — Le sel suracide de chaux forme des lamelles incolores et brillantes, peu solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau chaude.

On le prépare en versant une dissolution bouillante et concentrée de méconate acide de potasse dans une dissolution de chlorure de calcium.

Le méconate suracide de chaux s'obtient aussi en ajoutant du chlorure de calcium dans un extrait aqueux d'opium, dont on a préalablement retiré les alcalis organiques. La liqueur, saturée par de l'acide chlorhydrique, dépose du méconate suracide de chaux, que l'on purifie par des cristallisations successives.

Méconate d'yttria. — Le méconate d'yttria est un sel peu soluble dans l'eau ; cependant l'acide méconique ne précipite pas les sels d'yttria.

Méconate de protoxyde de fer. — En se combinant avec le protoxyde de fer, l'acide méconique produit un sel incolore, très soluble dans l'eau. Lorsqu'on l'expose à l'air, il devient d'un rouge de sang.

Méconate de peroxyde de fer. — Lorsqu'on verse un méconate alcalin dans un sel de peroxyde de fer, le mélange prend une coloration rouge de sang, mais quelle que soit la concentration des liqueurs, il ne se forme aucun précipité. La chaleur et les corps réducteurs détruisent la coloration ainsi obtenue, mais elle reparaît sous l'influence des agents d'oxydation.

L'acide méconique précipite en brun le perchlorure de fer dissous dans l'éther anhydre ; le précipité est soluble dans l'eau.

Méconate neutre de plomb. $(PbO)^3,C^{14}HO^{11},2HO$. — Le méconate neutre de plomb est blanc, amorphe et insoluble dans l'eau. On le produit en versant de l'acide méconique en excès dans une dissolution d'acétate neutre de plomb.

Sous-méconate de plomb. — Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique, et peu soluble dans l'acide azotique. On l'obtient en précipitant du sous-acétate de plomb par un méconate soluble.

Méconates d'étain. — Une dissolution de méconate de potasse produit, dans la dissolution du protochlorure d'étain, un précipité soluble dans un excès de réactif.

La même dissolution forme dans les sels de bichlorure d'étain un précipité blanc très soluble dans l'acide azotique.

Méconate suracide de cuivre. $CuO(HO)^2,C^{14}HO^{11}$. — En versant de l'acide méconique dans une dissolution d'acétate de cuivre, on obtient un sel d'un vert jaunâtre qui, soumis à l'action de la chaleur, donne de l'acide pyroméconique.

Méconates de mercure. — Les méconates alcalins forment, dans les sels de mercure au minimum, un précipité jaune clair, floconneux, soluble dans l'acide azotique.

Les sels de mercure au maximum sont également précipités en jaune par les méconates alcalins; le précipité est soluble dans les acides azotique et acétique et dans une dissolution de chlorure de sodium.

Méconate neutre d'argent. $(AgO)^3,C^{14}HO^{11}$ (à 120°). — Le méconate neutre d'argent est amorphe et de couleur jaune.

Pour l'obtenir, on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de méconate d'ammoniaque que l'on a rendue légèrement ammoniacale.

Le méconate neutre d'argent, soumis à l'action de la chaleur, se décompose avec explosion.

Méconate acide d'argent. $(AgO)^2,HO,C^{14}HO^{11}$ (à 120°). — Ce sel est blanc, pulvérulent; insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. Il devient parfois cristallin par de simples lavages. Si on le chauffe avec de l'eau, il se transforme en méconate neutre d'argent.

L'acide azotique dissout à froid le méconate acide d'argent. En chauffant la liqueur, on détermine une réaction très vive et du cyanure d'argent se précipite; mais ce sel se détruit bientôt après sous l'influence de l'acide azotique, et il reste en dissolution de l'oxalate d'argent.

(M. Liebig.)

La *méconamide* n'a pas encore été préparée.

M. How a obtenu l'*acide méconamique*, $C^{14}H^5AzO^{12}$, en décomposant par l'acide chlorhydrique le méconamate d'ammoniaque qui se produit lorsqu'on dissout l'acide méconovinique dans l'alcool saturé de gaz ammoniac.

L'acide méconamique se dépose de sa dissolution à l'état de croûtes cristallines de couleur blanche. Chauffé avec de la potasse caustique, il dégage de l'ammoniaque; l'addition d'acide chlorhydrique détermine dans la liqueur un précipité cristallin de méconate acide de potasse.

L'acide méconamique forme avec les bases des sels incristallisables de couleur jaune.

ACIDE COMÉNIQUE. $C^{12}H^2O^8,2HO$.

C^{12}	900,00		46,15
H^2	25,00		1,28
O^8	800,00		41,02
2(HO)	225,00		11,55
	1950,00		100,00

Historique. — Ce corps, découvert en 1832 par Robiquet, a été analysé avec le plus grand soin par M. Liebig, qui en a établi la véritable composition.

Propriétés. — L'acide coménique pur forme des prismes raccourcis ou des cristaux feuilletés incolores ; on l'obtient aussi en petits mamelons d'une grande dureté. Ces cristaux sont anhydres, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

L'acide azotique réagit vivement sur l'acide coménique, et produit de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

La dissolution d'acide coménique colore en rouge les sels de peroxyde de fer ; elle ne produit aucun trouble dans les sels de baryte, de strontiane ou de chaux, et précipite en blanc l'acétate neutre de plomb.

Préparation. — L'acide coménique se produit quand on décompose l'acide méconique. La transformation de l'acide méconique en acide coménique s'opère dans plusieurs circonstances :

Si l'on chauffe à 220° de l'acide méconique hydraté, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient de l'acide coménique.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide méconique, cet acide s'altère lentement, et se convertit en acide coménique qui cristallise par le refroidissement de la liqueur :

$$\underbrace{C^{14}H^4O^{14}}_{\text{Acide méconique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^4O^{10}}_{\text{Acide coménique.}}$$

Les méconates dissous dans l'eau se transforment en coménates par une ébullition prolongée de la liqueur.

Il est avantageux, pour obtenir de l'acide coménique, de décomposer à la température de l'ébullition du méconate de chaux par de l'acide chlorhydrique. La liqueur dépose, en se refroidissant, des cristaux grenus d'acide coménique. Cet acide est généralement coloré en rouge. Pour le purifier, on le traite par une dissolution bouillante de potasse caustique. Il se produit du coménate de potasse, qui cristallise par le refroidissement. On décante l'eau mère, qui est très colorée, puis on lave les cristaux avec de l'eau froide. Le coménate de potasse ainsi lavé est décomposé par de l'acide chlorhydrique, qui met en liberté de l'acide coménique à peu près incolore. On achève de purifier cet acide en le traitant par du

charbon animal. M. How a proposé comme plus avantageux, de remplacer la potasse par l'ammoniaque dans la purification de l'acide coménique.

On reconnaît que l'acide coménique est pur en le brûlant sur une lame de platine ; il ne doit laisser aucun résidu. (STENHOUSE.)

COMÉNATES.

L'acide coménique est bibasique : les coménates neutres ont pour formule $(MO)^2,C^{12}H^2O^8$; les coménates acides sont représentés par $MO,HO,C^{12}H^2O^8$.

Les coménates neutres à base d'alcali ne s'obtiennent qu'en dissolution ; les sels acides des mêmes bases cristallisent avec facilité.

Les sels de peroxyde de fer communiquent une teinte d'un rouge de sang aux coménates solubles.

La composition des coménates a été établie par MM. Liebig, Stenhouse et How.

Coménate acide de potasse. $KO,HO;C^{12}H^2O^8$. — Ce sel est cristallin, anhydre et soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on dissout de l'acide coménique dans un faible excès de potasse caustique, puis on abandonne la liqueur au refroidissement.

Coménate acide de soude. $NaO,HO,C^{12}H^2O^8$. — Le coménate acide de soude forme de petits prismes anhydres et solubles dans l'eau.

Ce sel se prépare comme le coménate acide de potasse.

Coménate acide d'ammoniaque. $(AzH^3,HO),HO,C^{12}H^2O^8,2HO$. — La combinaison que forme l'acide coménique en s'unissant à l'ammoniaque cristallise sous la forme de prismes. Ces cristaux perdent 9 pour 100 d'eau à 100°, et supportent ensuite une température de 177° sans subir la moindre altération. Si on les chauffe à 200° dans un tube scellé à la lampe, ils noircissent, entrent en fusion et se décomposent en donnant de l'acide coménamique.

Le coménate acide d'ammoniaque se dissout dans l'eau bouillante et cristallise en beaux prismes radiés, par le refroidissement de la liqueur. Il est peu soluble dans l'alcool.

Pour l'obtenir, on verse de l'ammoniaque en léger excès dans une dissolution bouillante d'acide coménique. La liqueur prend une teinte jaune, et dépose, par l'évaporation dans le vide, de petits prismes de coménate acide d'ammoniaque.

Quand on ajoute de l'alcool dans une dissolution ammoniacale d'acide coménique, il se précipite de beaux prismes d'un coménate acide d'ammoniaque, contenant 3 équivalents d'eau de cristallisation.

Coménates de strontiane. — L'acide coménique se combine également en deux proportions avec la strontiane pour former des sels qui,

bien que plus solubles, présentent une grande analogie avec les coménates de baryte.

Coménate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^{12}H^2O^8,10HO$. — Ce sel est cristallin, insoluble dans l'eau et inaltérable à une température de 100°. Il perd 8 équivalents d'eau de cristallisation à 121° et se convertit en sous-sel par un contact prolongé avec de l'eau bouillante.

Pour obtenir le coménate neutre de baryte, on dissout de l'acide coménique dans un excès d'ammoniaque, puis on verse du chlorure de baryum dans la liqueur.

Coménate acide de baryte. $BaO,HO,C^{12}H^2O^8,6\frac{1}{2}HO$. — Le coménate acide de baryte s'obtient en poudre cristalline ou rhombes transparents. Ce sel, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau de cristallisation à 100°, et éprouve ensuite la fusion ignée. Il est très soluble dans l'eau bouillante ; sa dissolution rougit le tournesol.

On produit le coménate acide de baryte en mélangeant des dissolutions de chlorure de baryum et de coménate acide d'ammoniaque.

Coménate neutre de chaux. $(CaO)^2,C^{12}H^2O^8,2HO$ (à 121°). — La chaux donne avec l'acide coménique un sel qui se présente sous diverses formes et avec des quantités d'eau variables. Il est insoluble dans l'eau et se convertit en sous-sel par un contact prolongé avec de l'eau bouillante.

Le coménate neutre de chaux se dépose en petits grains cristallins lorsqu'on verse du chlorure de calcium dans une dissolution ammoniacale d'acide coménique. Si l'on opère avec des liqueurs étendues, on obtient des cristaux brillants qui renferment 13 équivalents d'eau, ou des prismes contenant 7 équivalents d'eau de cristallisation.

Coménate acide de chaux. $CaO,HO,C^{12}H^2O^8,7HO$. — Le coménate acide de chaux forme de petits rhombes transparents, qui sont très solubles dans l'eau et deviennent anhydres à 121°.

Ce composé s'obtient en versant du chlorure de calcium dans une dissolution froide et saturée de coménate acide d'ammoniaque.

Coménate neutre de magnésie. $(MgO)^2,C^{12}H^2O^8$. — Ce sel est grenu, cristallin, insoluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on ajoute de l'acide coménique dissous dans de l'ammoniaque à une solution de sulfate de magnésie ; par l'agitation, le coménate de magnésie se dépose contre les parois du vase.

Coménate acide de magnésie. $MgO,HO,C^{12}H^2O^8$. — On obtient le coménate acide de magnésie par la double décomposition du sulfate de magnésie et du coménate acide d'ammoniaque. Il cristallise en petits rhombes ; il est soluble dans l'eau, sa dissolution est très acide.

Coménate acide de peroxyde de fer. — Le coménate de fer se pré-

sente en petits cristaux brillants, de couleur noire. Il est peu soluble dans l'eau froide et communique une teinte rouge à l'eau bouillante.

On l'obtient, en mélangeant des dissolutions froides et concentrées d'acide coménique et du sulfate de peroxyde de fer.

En opérant avec des liqueurs chaudes, on produit un tout autre sel que du coménate de fer. (STENHOUSE.)

Coménate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^{12}H^2O^8,2HO$. — Ce sel est le précipité blanc et grenu que l'on produit en versant de l'acétate neutre de plomb dans une dissolution d'acide coménique ou de coménate acide d'ammoniaque.

Coménate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{12}H^2O^8$ (à 100°). — Le sel neutre d'argent est amorphe et de couleur jaune. Pour l'obtenir, on neutralise une dissolution d'acide coménique par de l'ammoniaque, puis on verse de l'azotate d'argent dans la liqueur.

Coménate acide d'argent. $AgO,HO,C^{12}H^2O^8$. — Le coménate acide d'argent est blanc et grenu. Ce sel se précipite lorsqu'on verse de l'acide coménique dans une dissolution d'azotate d'argent.

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE COMÉNIQUE.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient en suspension de l'acide coménique, une partie de cet acide se dissout et la liqueur dépose peu de temps après des cristaux d'*acide chlorocoménique*.

Le même acide se produit encore lorsqu'on fait agir du chlore sur du bicoménate d'ammoniaque ou de l'acide méconique.

L'acide chlorocoménique a pour formule $C^{12}H^3ClO^{10},3HO$. On l'obtient en prismes courts, assez solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et très solubles dans l'alcool bouillant.

Ces cristaux deviennent anhydres à 100°; si on les chauffe dans un appareil distillatoire, ils fondent, noircissent en dégageant de l'acide chlorhydrique, et donnent un produit cristallin qui paraît être de l'acide pyroméconique.

L'acide azotique attaque vivement l'acide chlorocoménique et produit de l'acide chlorhydrique, de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

Les sels de peroxyde de fer colorent en rouge l'acide chlorocoménique.

Les chlorocoménates et les coménates présentent beaucoup d'analogie; toutefois les chlorocoménates sont plus solubles dans l'eau.

Les sels neutres à base d'alcali s'obtiennent avec difficulté; les sels acides des mêmes bases cristallisent facilement.

Les *chlorocoménates acides de baryte et de chaux* cristallisent en aiguilles radiées : on les obtient en mélangeant une dissolution de bichlorocoménate d'ammoniaque avec une dissolution de chlorure de baryum ou de chlorure de calcium.

Le *chlorocoménate acide de magnésie* est cristallin; il se dépose quand on abandonne quelques jours à lui-même un mélange formé de deux dissolutions : l'une de chlorocoménate acide d'ammoniaque, l'autre de sulfate de magnésie.

Le *chlorocoménate neutre d'argent*, $(AgO)^2,C^{12}HClO^8$, est un précipité jaune que l'on obtient en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution ammoniacale d'acide chlorocoménique. (M. How.)

Le *chlorocoménate acide d'argent*, $AgO,HO,C^{12}HClO^8$, cristallise en aiguilles; on le prépare en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution d'acide chlorocoménique.

ACTION DU BROME SUR L'ACIDE COMÉNIQUE.

Lorsqu'on dissout de l'acide coménique dans de l'eau bromée, la liqueur dépose au bout de quelque temps des cristaux d'*acide bromocoménique*.

Le même acide se produit aussi en traitant l'acide méconique par l'eau bromée.

L'acide bromocoménique a pour formule $C^{12}H^3BrO^{10},3HO$. On l'obtient en beaux prismes, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et très solubles dans l'alcool bouillant.

L'acide azotique convertit l'acide bromocoménique en acides bromhydrique, cyanhydrique, carbonique et oxalique.

Plusieurs bromocoménates s'obtiennent à l'état cristallin.

Le *bromocoménate neutre d'argent* ressemble beaucoup au chlorocoménate neutre d'argent : c'est un précipité de couleur jaune et insoluble dans l'eau.

Le *bromocoménate acide d'argent* se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques brillants.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE COMÉNIQUE.

Lorsqu'on distille avec soin de l'acide coménique, il passe dans le récipient un acide particulier, que l'on a nommé *acide pyroméconique*, tandis qu'il reste dans la cornue une matière non volatile, qui peut donner aussi des produits pyrogénés quand on la soumet à une température plus élevée.

L'acide pyroméconique ainsi obtenu est toujours coloré par des produits empyreumatiques. Pour le purifier, on peut le presser dans du papier joseph, puis le sublimer de nouveau, ou bien le faire dissoudre

dans de l'eau ou de l'alcool bouillants; il cristallise par le refroidissement de la liqueur.

L'acide pyroméconique pur a pour formule $C^{10}H^3O^5,HO$; il se présente en aiguilles brillantes ou en octaèdres allongés. Sa saveur est acide et amère; il fond à 120° et se volatilise à 100° sans laisser de résidu. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La dissolution d'acide pyroméconique rougit faiblement la teinture de tournesol; elle ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chlorure de baryum, de chlorure de strontium, de chlorure de calcium, de sulfate de magnésie. Elle colore en rouge les sels de peroxyde de fer, précipite en blanc le bichlorure de mercure et réduit les sels d'or.

Le brôme convertit l'acide pyroméconique en *acide bromopyroméconique*. Ce réactif, en présence de la potasse, transforme l'acide pyroméconique en une huile rougeâtre, d'une grande densité et douée d'une odeur irritante. (M. CAHOURS.)

L'iode donne également avec l'acide pyroméconique un composé nouveau, l'*acide iodopyroméconique*. (BROWN.)

L'acide azotique réagit vivement sur l'acide pyroméconique et produit de l'acide cyanhydrique et de l'acide oxalique.

L'acide sulfurique dissout à chaud l'acide pyroméconique et le laisse déposer en se refroidissant.

L'acide pyroméconique est isomérique avec l'acide pyromucique. Cet acide, avant le travail de Robiquet, était considéré comme de l'acide méconique pur.

Les pyroméconates ont pour formule générale : $MO,C^{10}H^3O^5$.

Les sels neutres, à base d'alcali, ne s'obtiennent qu'en dissolution.

Le *pyroméconate de baryte* est cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *pyroméconate de strontiane* cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et l'alcool; ce sel se décompose avec explosion à une température supérieure à 100°.

Le *pyroméconate de chaux* se présente sous la forme de cristaux déliés, solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *pyroméconate de strontiane* est un sel blanc insoluble dans l'eau et l'alcool.

Le *pyroméconate de fer* forme des cristaux anhydres, d'un brun rouge ou d'un rouge de sang.

Le *pyroméconate de cuivre* a l'aspect de cristaux aiguillés très minces, d'un vert-émeraude, que l'eau et l'alcool dissolvent difficilement.

Le *pyroméconate d'argent* est très peu stable; il se décompose rapidement, même à la température ordinaire.

Si l'on continue à chauffer le résidu provenant de la distillation de l'acide coménique, il sublime vers 266° des aiguilles brillantes d'*acide paracoménique*.

Cet acide possède à peu près les mêmes propriétés que l'acide coménique. Ainsi, il est soluble dans l'eau, dans l'alcool, et colore en rouge de sang les sels de peroxyde de fer. Toutefois il ne produit aucun trouble dans une dissolution d'acétate de cuivre, quand, au contraire, l'acide coménique y forme un abondant précipité d'un vert jaunâtre. De plus, l'acide coménique, versé dans une dissolution d'acétate neutre de plomb, donne naissance à un précipité blanc et insoluble, tandis que l'acide paracoménique n'y occasionne qu'un léger trouble qui disparaît par l'agitation.

Les paracoménates et les coménates de même base présentent les mêmes caractères.

On ne connaît pas encore la *coménamide*.

L'*acide coménamique*, $C^{12}H^5AzO^8$, obtenu par M. How, se prépare en distillant du coménate acide d'ammoniaque.

On produit aussi de l'acide coménamique en décomposant par une ébullition prolongée une dissolution aqueuse de coménate d'ammoniaque. Il se précipite du coménamate d'ammoniaque qui, traité par l'acide chlorhydrique étendu, donne l'acide coménamique.

L'acide coménamique est solide; il cristallise en paillettes brillantes ou en tables incolores. Ces cristaux sont solubles dans l'eau, dans les acides, dans les dissolutions alcalines et dans l'alcool ordinaire bouillant.

La dissolution d'acide coménamique colore en rouge les sels de peroxyde de fer. Cette coloration disparaît dès qu'on ajoute un acide minéral dans la liqueur.

L'acide coménamique est monobasique; il forme avec les bases des sels neutres ou des sous-sels.

Plusieurs coménamates sont cristallins.

Le *coménamate d'ammoniaque* $(AzH^3,HO),C^{12}H^4AzO^7$ se présente sous la forme de petits grains cristallins, groupés en faisceaux concentriques. Il se dépose par le refroidissement d'un mélange d'ammoniaque et d'acide coménamique en excès.

Le *coménamate de baryte* $BaO,C^{12}H^4AzO^7$ s'obtient par la double décomposition du chlorure de baryum et du coménamate d'ammoniaque; il se précipite sous forme de houppes radiées; sa dissolution a une réaction acide. Une dissolution ammoniacale de coménamate d'ammoniaque donne, avec le chlorure de baryum, un précipité blanc et pesant de coménamate de baryte basique dont la formule est $(BaO)^2,C^{12}H^4AzO^7$.

ACIDE QUINIQUE. $C^7H^4O^4,2HO$.

C^7	525,00	.....	43,75
H^4	50,00	.....	4,16
O^4	400,00	.....	33,33
2(HO)	225,00	.....	18,76
	1200,00		100,00

L'acide quinique a été découvert par Hofmann en 1790.

Cet acide se présente en prismes obliques à base rhombe, incolores et transparents. Sa saveur est franchement acide; il fond à 155°, perd alors une certaine quantité d'eau, et se change en une masse amorphe d'un aspect vitreux. Il est assez soluble dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante, moins soluble dans l'alcool et très peu soluble dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe dans un appareil distillatoire, il se liquéfie, brunit vers 280° en commençant à bouillir, puis se décompose en donnant des produits très complexes, tels que de la benzine, de l'acide benzoïque, de l'acide phénique, de l'acide salicyleux, une matière goudronneuse encore inconnue, et une substance incolore, qui été nommée *hydroquinon*.

Un mélange d'acide quinique, d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, soumis à la distillation, dégage du quinon. Cette réaction peut servir à doser d'une manière approximative l'acide quinique contenu dans les quinquinas. En distillant un mélange de chlorure de sodium, de peroxyde de manganèse, d'acide sulfurique et d'acide quinique, on obtient les dérivés chlorés du quinon.

L'acide quinique se dissout avec effervescence dans l'acide sulfurique monohydraté; si l'on chauffe la liqueur, de l'acide sulfureux se dégage, le mélange passe au vert-pré, puis brunit en s'épaississant.

La réaction de l'acide azotique sur l'acide quinique donne naissance à de l'acide oxalique et à un acide particulier dont la composition n'a pas été déterminée.

L'acide quinique se trouve dans les différentes espèces de quinquinas; il paraît y être combiné avec la quinine et la cinchonine.

Pour obtenir l'acide quinique, on traite la décoction de quinquina par de la chaux, qui précipite la quinine et la cinchonine. L'acide quinique reste dans la liqueur à l'état de quinate de chaux, que l'on peut faire cristalliser en concentrant les eaux mères de la préparation de la quinine et les abandonnant à elles-mêmes à une basse température. Le quinate de chaux est décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide quinique se trouve ainsi éliminé; il cristallise par l'évaporation de la liqueur.

Au lieu de faire agir de l'acide sulfurique sur le quinate de chaux, on peut précipiter ce sel par du sous-acétate de plomb, mettre le sous-quinate de plomb ainsi obtenu en suspension dans de l'eau, et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. Il se produit du sulfure de

plomb et l'acide quinique est mis en liberté. On filtre la dissolution acide, puis on l'évapore à une douce température; elle ne tarde pas à déposer de beaux cristaux d'acide quinique.

QUINATES.

L'acide quinique étant bibasique, les quinates ont pour formule générale : $(MO)^2,C^7H^4O^4$.

Les quinates sont presque tous solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool absolu. Lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, il se dégage une odeur irritante de quinon. Cette réaction est caractéristique; elle permet de découvrir de très faibles quantités d'acide quinique.

Quinate de potasse. — Ce sel est amorphe et déliquescent à l'air.

Quinate de soude. — Le quinate de soude forme en cristallisant des prismes hexagones, solubles dans la moitié de leur poids d'eau.

Quinate d'ammoniaque. — Le sel ammoniacal est déliquescent et très soluble dans l'eau. La dissolution du quinate d'ammoniaque, soumise à l'évaporation, dégage de l'ammoniaque.

Quinate de baryte. — Ce composé s'obtient en dodécaèdres formés par la réunion de deux pyramides aiguës. Il est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool concentré. On le prépare en neutralisant une dissolution d'acide quinique par du carbonate de baryte.

Quinate de strontiane. — L'acide quinique s'unit à la strontiane pour donner du quinate de strontiane cristallisant en tables qui sont isomorphes avec les cristaux de quinate de chaux. Il est efflorescent à l'air et peu soluble dans l'eau.

Quinate de chaux. — Le quinate de chaux se présente en lames rhomboïdales transparentes, qui deviennent souvent hexagonales par la troncature de deux angles aigus. Ce sel est très soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool. Il renferme 29,5 pour 100 d'eau qu'il perd complétement à 100°. Ainsi desséché, il supporte une température de 130° sans subir la moindre altération.

La plupart des espèces de quinquinas contiennent du quinate de chaux, que l'on peut extraire de la manière suivante :

On fait macérer pendant deux ou trois jours du quinquina jaune dans de l'eau froide. Au bout de ce temps, on décante le liquide et on le mélange avec un lait de chaux qui précipite la quinine brute. Cette base étant séparée au moyen d'un filtre, on ajoute une nouvelle quantité de lait de chaux, et l'on enlève le second dépôt qui renferme des matières

colorantes et n'est propre à aucun usage. L'excès de chaux que contient la liqueur est saturé par de l'acide sulfurique. Quand le sulfate de chaux est déposé, on décante le liquide surnageant, et on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse; il dépose après quelques jours des cristaux de quinate de chaux.

Le quinate de chaux ainsi obtenu est toujours coloré en jaune. On le purifie en le traitant par du noir animal, et en lui faisant subir des cristallisations successives.

L'écorce de quinquina ayant servi à cette préparation peut être employée pour l'extraction de la quinine.

Quinate de magnésie. — Ce sel est cristallin, de couleur blanche, et très soluble dans l'eau.

Quinate d'yttria. — L'acide quinique forme avec l'yttria un sel très soluble d'une apparence gommeuse.

Quinate de manganèse. — Le quinate de manganèse se présente en lamelles cristallines, de couleur rose.

Quinate de peroxyde de fer. — Le quinate de peroxyde de fer est amorphe, de couleur jaune et soluble dans l'eau.

Quinate de zinc. — Ce composé cristallise en lamelles ou en petits mamelons d'un beau blanc. Il est très soluble dans l'eau.

Quinate de nickel. — Le quinate de nickel est vert, amorphe et soluble dans l'eau.

Quinate neutre de plomb. — Le sel neutre de plomb s'obtient en cristaux aciculaires, très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

Sous-quinate de plomb. — Le sous-quinate de plomb est le précipité blanc que l'on obtient en versant un quinate soluble dans une dissolution de sous-acétate de plomb. Le même sel se produit aussi quand on ajoute de l'ammoniaque dans une dissolution bouillante de quinate neutre de plomb. Le sous-quinate de plomb est insoluble dans l'eau et assez soluble dans le sous-acétate de plomb. Il absorbe facilement l'acide carbonique.

Quinate neutre de cuivre. — Ce sel cristallise en aiguilles d'un bleu pâle. Il est efflorescent à l'air et soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on dissout du carbonate ou du bi-oxyde de cuivre dans un faible excès d'acide quinique. Le quinate de cuivre se dépose par l'évaporation de la liqueur. On le lave avec une eau contenant un peu d'acide quinique, puis on le place sur du papier joseph, sous une cloche dont les parois ont été légèrement humectées.

La dissolution de quinate neutre de bi-oxyde de cuivre se décompose spontanément, et dépose un sous-sel. La chaleur favorise cette décomposition.

Sous-quinate de cuivre. — Le sous-quinate de bi-oxyde de cuivre se présente en petits cristaux brillants, d'un beau vert. Ce sel est inaltérable à l'air et peu soluble dans l'eau. On l'obtient :

1° En faisant bouillir une dissolution de quinate neutre de cuivre.

2° En versant un quinate soluble dans une dissolution d'acétate de cuivre.

3° En précipitant une dissolution de quinate de baryte par du sulfate de cuivre.

Quinate de mercure. — L'acide quinique donne, en se combinant avec le mercure, un sel incristallisable, de la dissolution duquel il se dépose, par l'évaporation, une masse d'un jaune rougeâtre, qui paraît être un produit de l'altération du sel.

Quinate d'argent. — Le quinate d'argent est cristallin ; on le prépare en saturant une dissolution d'acide quinique par du carbonate d'argent nouvellement préparé et encore humide. La liqueur, évaporée dans le vide, dépose le quinate d'argent en cristaux mamelonnés d'une grande blancheur.

QUINON

Quand on distille 1 partie d'acide quinique avec 4 parties de peroxyde de manganèse et 1 partie d'acide sulfurique, on obtient une matière cristalline jaune, qui a été nommée *quinon*. (M. Woskresensky.)

Le quinon est neutre ; lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et se sublime ensuite en longues aiguilles ; il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlore lui enlève successivement tout son hydrogène. L'ammoniaque réagit sur le quinon, et forme un composé azoté qui a pour formule $C^{24}H^{8}O^{6},(AzH^{2})^{2}$.

Sous l'influence des acides iodhydrique, tellurhydrique et sulfureux, le quinon se transforme en une nouvelle substance qui a reçu le nom d'*hydroquinon incolore*, ayant pour composition $C^{24}H^{12}O^{8}$.

L'hydroquinon peut être considéré comme du quinon, plus 4 équivalents d'hydrogène. Lorsqu'on enlève 2 équivalents d'hydrogène à l'hydroquinon incolore, il se transforme en un des plus beaux corps de la chimie, qui est l'*hydroquinon vert*. Ce corps est cristallin, et possède un éclat qui peut être comparé au reflet miroitant des élytres verts de certains coléoptères ou aux plumes de colibri, et a pour formule $C^{24}H^{10}O^{8}$. Il peut donc être représenté par du quinon, plus 2 équivalents d'hydrogène, ou de l'hydroquinon incolore, moins 2 équivalents d'hydrogène. On peut aussi

le considérer comme une combinaison de quinon avec l'hydroquinon incolore :

$C^{24}H^8O^8$ = quinon ;
$C^{24}H^{12}O^8$ = hydroquinon incolore ;
$C^{48}H^{20}O^{16}$ = 2 équivalents d'hydroquinon vert.

On obtient l'hydroquinon vert par un procédé fort simple qui consiste à mêler les deux dissolutions de quinon et d'hydroquinon incolore.

L'hydroquinon vert présente quelques-unes des propriétés des substances cristallines que nous étudierons en parlant des matières colorantes ; il se dissout dans l'eau chaude qu'il colore en rouge foncé.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il se dépose de ces liqueurs en belles écailles d'un vert métallique.

Lorsqu'on traite l'hydroquinon vert par l'ammoniaque, on observe une absorption rapide de l'oxygène atmosphérique, et il se produit en même temps une matière colorante rouge. L'acide sulfureux transforme immédiatement l'hydroquinon vert en hydroquinon incolore.

En faisant réagir de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur le quinon, on obtient des composés chlorés ou sulfurés : le chlorure d'hydroquinon, préparé en traitant le quinon par l'acide chlorhydrique, a pour formule $C^{24}H^{10}O^8Cl$. (M. Wœhler.)

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse transforme le quinon en chloranile.

Le sous-acétate de plomb produit, avec le quinon, une masse gélatineuse d'un jaune clair. Les sels d'argent et de cuivre ne sont pas précipités par le quinon.

Le quinon et les deux hydroquinons peuvent également être considérés comme étant formés par la combinaison de trois radicaux différents avec la même proportion d'oxygène ; leur composition serait alors représentée de la manière suivante :

Quinon..... $C^{24}H^8 + O^8$.
Hydroquinon vert..... $C^{24}H^{10} + O^8$.
Hydroquinon incolore..... $C^{24}H^{12} + O^8$
(M. Woehler.)

Voici le tableau des principaux dérivés du quinon, tels qu'ils ont été établis par les recherches de MM. Wœhler, Woskresensky, Staedler et Laurent :

Quinon..... $C^{24}H^8O^8$. (Laurent.)

Action de la potasse sur le quinon.

Acide quinonique..... $C^{24}H^6O^{12},HO$. (Woskresensky)

Action de l'ammoniaque sur le quinon.

Quinonamide..... $C^{24}H^{12}Az^2O^6$. (Woskresensky.)

Action de l'acide sulfureux sur le quinon.

Hydroquinon incolore ..... $C^{24}H^{12}O^8$. (WOEHLER.)

Action du perchlorure de fer sur l'hydroquinon incolore.

Hydroquinon vert..... $C^{24}H^{10}O^6$. (WOEHLER.)

Action de l'acide chlorhydrique sur le quinon.

Chlorhydroquinon..... $C^{24}H^{10}O^8,Cl^2$ (WOEHLER.)

Action de l'hydrogène sulfuré sur le quinon.

Sulfhydroquinon brun..... $C^{24}H^{11}O^7S^4$. (WOEHLER.)

Action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfhydroquinon brun.

Sulfhydroquinon jaune..... $C^{24}H^{12}O^6S^5$. (WOEHLER.)

Action du perchlorure de fer sur le sulfhydroquinon jaune.

Chlorosulfoquinon brun..... $C^{24}H^8ClO^8S^4$. (WOEHLER.)

Action du chlore sur le chlorosulfoquinon brun.

Chlorosulfoquinon rouge orange..... $C^{24}H^6ClO^8S^4$. (WOEHLER.)

Action du chlore sur le quinon.

Chloroquinon..... $C^{24}H^6Cl^2O^8$.
Bichloroquinon..... $C^{24}H^4Cl^4O^8$.
Trichloroquinon..... $C^{24}H^2Cl^6O^8$. (WOSKRESENSKY.)

Action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse sur le quinon.

Chloranile (quinon perchloré)..... $C^{24}Cl^8O^8$.

Action de l'acide sulfureux sur les quinons chlorés.

Hydroquinon chloré..... $C^{24}H^{10}Cl^2O^8$.
Hydroquinon bichloré..... $C^{24}H^8Cl^4O^8$.
Hydroquinon trichloré..... $C^{24}H^6Cl^6O^8$.
Hydroquinon perchloré..... $C^{24}H^4Cl^8O^8$.
(STAEDLER.)

ACIDE QUINONIQUE. — ACIDE BICHLOROQUINONIQUE.

L'acide quinonique n'existe pas à l'état de liberté; mais on connaît l'acide bichloroquinonique qui prend naissance lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution bouillante de quinon perchloré et de potasse. La liqueur se colore immédiatement en rouge, et bientôt il se dépose des paillettes d'un aspect micacé, paraissant d'un blanc rougeâtre dans le liquide, et qui, vues en masse, présentent la même couleur que le minium. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, sont en

partie décomposés; une certaine quantité, cependant, se sublime sur le col de la cornue. L'acide bichloroquinonique est soluble dans l'eau, qu'il colore en violet. Les acides chlorhydrique et sulfurique précipitent l'acide bichloroquinonique de sa dissolution. L'acide bichloroquinonique est bibasique, et forme, avec les alcalis, des sels qui précipitent la plupart des autres dissolutions métalliques.

Les amides de l'acide bichloroquinonique, la *bichloroquinonamide* et l'*acide bichloroquinonamique*, ainsi que le *quinon perchloré*, seront étudiés dans le volume suivant.

QUINONS CHLORÉS.

Le *chloroquinon* cristallise en longues aiguilles jaunes solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et l'acide acétique. L'ébullition décompose sa dissolution aqueuse. Chauffé à 100°, il se liquéfie en une huile jaune, aromatique et d'une saveur âcre. Le chloroquinon communique à la peau une coloration pourpre. L'acide sulfureux transforme le chloroquinon en hydroquinon chloré. Le chloroquinon s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 1 partie de quinate de chaux, 1,33 p. de sel marin, 0,9 p. de peroxyde de manganèse, et 1,77 p. d'acide sulfurique, que l'on introduit dans un ballon qui communique avec un récipient au moyen d'un long tube continuellement refroidi. Au premier moment de l'opération, la masse se boursoufle en dégageant de l'acide carbonique et du chlore; ensuite il passe dans le récipient une huile qui se prend en masse par le refroidissement pendant que des cristaux de quinon perchloré se déposent dans le tube. La masse, condensée dans le récipient, est formée de quinons chloré, bichloré et trichloré. On opère la séparation de ces trois corps à l'aide de l'alcool à 85°, qui dissout le quinon chloré et bichloré et laisse comme résidu le quinon bichloré. La dissolution alcoolique, additionnée de trois fois son volume d'eau, laisse déposer des lames et des aiguilles qui sont redissoutes dans l'alcool bouillant. Cette dissolution, abandonnée au refroidissement, fournit d'abord des lames de quinon trichloré, puis des aiguilles de quinon chloré; à ce moment, il faut filtrer la liqueur et précipiter le quinon chloré en y ajoutant de l'eau. Ce précipité est repris par l'alcool pour être purifié par des cristallisations successives.

Le *bichloroquinon*, qui se produit dans la réaction précédente, se présente sous la forme de cristaux prismatiques doués d'un vif éclat, jaunes, insolubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Le bichloroquinon se dissout dans l'hydrate de potasse en formant une liqueur d'un rouge foncé dans laquelle l'acide chlorhydrique précipite des cristaux prismatiques d'un acide qui n'a pas été encore étudié.

Le bichloroquinon entre en dissolution dans l'ammoniaque qu'il colore en jaune, et, à chaud, dans les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique et acétique, qui le laissent cristalliser par refroidissement.

Le bichloroquinon, sous l'influence de l'acide sulfurique, est transformé en hydroquinon bichloré.

Le *trichloroquinon*, qui prend naissance dans la préparation du chloroquinon, peut encore se produire par l'action directe du chlore sur le quinon. Il constitue des petits prismes jaunâtres, fondant à 160° et se subliment à une température inférieure, formant, avec la potasse, une liqueur brune qui abandonne au bout de quelque temps des cristaux rouges et déliés, lesquels donnent un acide nouveau lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique. L'ammoniaque dissout le trichloroquinon en produisant une liqueur d'un rouge brun qui laisse déposer de petits cristaux bruns et très durs. Comme le bichloroquinon, le trichloroquinon est soluble, sans altération, dans les acides sulfurique et azotique, et se convertit en hydroquinon trichloré au contact de l'acide sulfureux.

HYDROQUINONS CHLORÉS.

L'*hydroquinon chloré* prend naissance lorsqu'on soumet le bichloroquinon à l'action d'un corps réducteur ou bien en traitant directement du quinon par l'acide chlorhydrique. Ce corps cristallise en prismes incolores, groupés en faisceaux, presque inodores, d'une saveur à la fois douce et brûlante. Ces cristaux entrent aisément en fusion et fournissent, en se refroidissant, une masse cristalline; ils ne peuvent pas être sublimés sans subir une décomposition partielle, même dans un courant d'acide carbonique. L'hydroquinon chloré se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses dissolutions possèdent certaines réactions caractéristiques : elles réduisent immédiatement l'azotate d'argent en dégageant une odeur de quinon ; le chlorure de fer y produit une coloration rouge et ensuite un dépôt oléagineux qui se prend bientôt en une masse de cristaux. L'hydroquinon chloré forme, avec l'ammoniaque, une liqueur qui, d'abord d'une teinte bleu foncé, passe au vert et ensuite au brun rouge.

L'hydroquinon bichloré se précipite en beaux cristaux nacrés d'une dissolution de quinon bichloré dans l'acide sulfureux. Ces cristaux fondent à 164°, mais ils se volatilisent déjà à 120°.

L'hydroquinon bichloré ne se dissout pas dans l'eau froide; l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et l'acide acétique le dissolvent très facilement.

Une dissolution alcoolique d'acétate de plomb est précipitée en blanc par l'hydroquinon bichloré. Il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique bouillant ; à chaud, il entre parfaitement en dissolution dans l'acide sulfurique qui le laisse cristalliser par le refroidissement. L'acide azotique et le perchlorure de fer le transforment en quinon bichloré. Avec la potasse, il donne une liqueur incolore qui devient verte au contact de l'oxygène, puis rouge et dépose enfin une poudre violette. L'ammoniaque réagit également sur l'hydroquinon bichloré; il se produit

une dissolution jaune rougissant à l'air et donnant un précipité composé de deux substances, l'une cristalline, l'autre amorphe.

L'*hydroquinon trichloré* cristallise en lames incolores, solubles dans l'alcool et l'éther, d'une odeur aromatique, fusibles à 155°, se sublimant en paillettes irisées. On l'obtient, comme les hydroquinons précédents, en faisant bouillir du trichloroquinon avec une dissolution d'acide sulfureux. L'hydroquinon trichloré colore en vert les dissolutions de potasse et d'ammoniaque; les liqueurs passent au rouge, puis au brun, et donnent ensuite, au contact de l'acide chlorhydrique, un précipité volumineux. L'acide azotique transforme l'hydroquinon trichloré en un mélange d'hydroquinon et de quinon trichlorés.

L'*hydroquinon perchloré* cristallise en lames brillantes, incolores, inodores et sans goût, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. L'hydroquinon perchloré commence à brunir à 160°, prend une teinte plus foncée à 220°, se sublime alors très rapidement et ne fond qu'à une température supérieure; la masse liquéfiée cristallise par le refroidissement. L'hydroquinon perchloré, mis en ébullition avec de l'acide azotique, du chlorure de fer ou de l'azotate d'argent, se colore en jaune, et, dans le dernier cas, donne un précipité d'argent réduit : la liqueur filtrée bouillante laisse déposer par le refroidissement des paillettes rhombiques jaunes qui sont une combinaison de quinon et d'hydroquinon perchlorés. La dissolution alcoolique d'hydroquinon perchloré, additionnée d'hypochlorite de soude, dépose des cristaux déliés d'un vert foncé que l'eau et l'alcool dissolvent facilement, et qui, soumis à la calcination, fournissent du quinon perchloré et du charbon. L'ammoniaque et la potasse dissolvent l'hydroquinon perchloré; ces dissolutions, traitées par l'acide chlorhydrique, laissent déposer des cristaux d'hydroquinon perchloré.

L'hydroquinon perchloré se prépare en faisant bouillir du quinon perchloré avec de l'acide sulfureux; il se forme des cristaux qui sont, après plusieurs lavages à l'eau froide, dissous dans un mélange d'alcool et d'éther. La liqueur, soumise à l'évaporation, laisse un résidu cristallin qui n'est pas encore de l'hydroquinon perchloré pur; il contient une matière résineuse dont on le débarrasse en le faisant dissoudre dans l'acide concentré et bouillant. Le liquide filtré contient l'hydroquinon perchloré pur, et la résine reste sur le filtre.

Les quinons et les hydroquinons chlorés peuvent se combiner entre eux pour former des combinaisons monochlorée, bichlorée, trichlorée et perchlorée, qui sont représentées par les formules suivantes :

Combinaison monochlorée.....	$C^{24}H^{10}Cl^2O^8, C^{24}H^6Cl^2O^8$.
Combinaison bichlorée.....	$C^{24}H^8Cl^4O^8, C^{24}H^4Cl^4O^8$
Combinaison trichlorée.....	$C^{24}H^6Cl^6O^8, C^{24}H^2Cl^6O^8$.
Combinaison perchlorée.....	$C^{24}H^4Cl^8O^8, C^{24}Cl^8O^8$.

(M. Staedeler.)

ACIDE QUINOVATIQUE.

Ce corps, appelé également *acide quinovique, acide chiococcique, mer de quinova,* a été rencontré dans le faux quinquina du commerce (*china nova*) par Pelletier et Caventou, dans le quinquina ordinaire par M. Schwartz : MM. Rochleder et Hlasiwetz l'ont produit artificiellement par l'action des acides et des alcalis sur l'acide caïncique.

L'acide quinovatique est gommeux, de couleur jaune, peu soluble dans l'eau, dans l'éther, très soluble dans l'alcool. Il se dissout aussi dans la potasse, la soude, l'ammoniaque, dans un lait de chaux ou de magnésie bouillant. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il donne de petits cristaux brillants et une huile empyreumatique d'une odeur d'encens et de pétrole. L'acide azotique l'attaque vivement sans produire d'acide oxalique.

Pour obtenir l'acide quinovatique, on traite le quinquina par un lait de chaux bouillant. L'extrait ainsi obtenu est additionné d'acide chlorhydrique, qui s'empare de la chaux et met en liberté l'acide quinovatique.

On purifie cet acide en le dissolvant dans l'alcool et en le précipitant, par l'eau, de cette dissolution.

Les quinovatates sont peu connus. Le sel de potasse est amorphe. Le quinovatate de plomb présente l'aspect d'une poudre blanche, et celui de cuivre d'une poudre bleue.

Des recherches récentes ont démontré que l'acide quinovatique précédemment étudié n'était pas un acide simple, mais un glucoside qu'il est facile de dédoubler en un sucre particulier (probablement la mannitanne de M. Berthelot) et un acide faible qui aurait pour formule $C^{48}H^{38}O^{8}$.

Cet acide est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, un peu plus dans l'alcool bouillant, mais très soluble dans l'ammoniaque et les alcalis; il communique une très grande amertume à ces dissolutions. Les acides déplacent l'acide chinovique de sa combinaison; cependant il décompose les carbonates alcalins, et il forme avec la potasse et la soude des sels incristallisables, et avec la baryte, la strontiane et la chaux, des composés gélatineux solubles dans une grande quantité d'eau. Le sel d'argent est très sensible à l'action de la lumière. L'acide azotique et l'acide sulfurique sont sans action sur cet acide qui, soumis à la distillation sèche, donne une huile dont l'odeur rappelle la térébenthine, puis à des vapeurs d'une odeur d'encens.

On dédouble l'acide quinovatique en traitant sa dissolution alcoolique par de l'acide chlorhydrique. On a donné le nom de *chinovine* au glucoside et celui d'*acide chinovique* au nouvel acide. En représentant la chinovine par $C^{60}H^{48}O^{16}$, son dédoublement peut se représenter par l'équation :

$$\underbrace{C^{60}H^{48}O^{16}}_{\text{Chinovine.}} + 2HO = \underbrace{C^{48}H^{38}O^{8}}_{\text{Acide chinovique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{Mannitanne.}}.$$

(MM. Hlasiwetz et de Gilm.)

La chinovine, traitée par le chloroforme, se dédouble également en sucre qui se dissout et en acide chinovique insoluble dans ce véhicule. (M. DE VRIJ.)

ACIDE CAÏNCIQUE. $C^{32}H^{26}O^{14}$ (à 100°). (MM. ROCHLEDER et HLASIWETZ.)

C^{32}.....	2400,00	.....	58,18
H^{26}.....	325,00	.....	7,87
O^{14}.....	1400,00	.....	33,95
	4125,00		100,00

Cet acide, trouvé par François, Pelletier et Caventou, dans la racine de caïnca (*Chiococca anguifuga*), se rencontre également dans la racine du petit branda (*Chiococca racemosa*).

L'acide caïncique forme des cristaux prismatiques inodores, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, et très solubles dans l'alcool. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se ramollit, se charbonne, et donne un sublimé cristallin n'ayant plus d'amertume. Les acides affaiblis et les alcalis le changent en acide quinovatique.

Pour obtenir l'acide caïncique, il faut épuiser par l'alcool la racine de caïnca réduite en poudre, concentrer l'extrait alcoolique, le mélanger avec de l'eau, filtrer la liqueur, et y ajouter du lait de chaux jusqu'à ce qu'elle ait perdu son amertume. Il se produit alors un caïncate de chaux basique, que l'on décompose par l'acide oxalique en dissolution dans l'alcool. La liqueur filtrée donne par l'évaporation des aiguilles brillantes d'acide caïncique.

Les caïncates sont peu connus.

Les sels à base d'alcalis sont déliquescents et cristallisables. Le caïncate de plomb est le précipité blanc qu'on obtient en mélangeant deux dissolutions alcooliques concentrées, l'une d'acétate de plomb, l'autre d'acide caïncique.

ACIDE CHÉLIDONIQUE, $C^{14}H^{2}O^{10},3HO$.

Cet acide, découvert par Probst, a été étudié par M. Lerch. Il est mélangé dans la grande chélidoine avec de l'acide malique et un autre acide qui paraît être l'acide citrique.

L'acide chélidonique cristallise en aiguilles incolores et allongées. Ces cristaux sont efflorescents à l'air, solubles dans l'eau, l'alcool et les acides. Ils perdent leur eau de cristallisation à 100° et commencent à se décomposer vers 150°. Lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, ils s'enflamment avec bruit.

L'acide azotique étendu décompose l'acide chélidonique sans produire d'acide oxalique.

L'acide chélidonique se retire de la chélidoine en précipitant par l'azotate de plomb le suc clarifié de cette plante, après avoir eu soin

d'y ajouter une petite quantité d'acide azotique : le but de cette précaution est d'empêcher la précipitation du malate de plomb. Le précipité est mis en suspension dans l'eau, et traité par un courant d'hydrogène sulfuré, ou mieux encore par du sulfure de calcium. Le chélidonate de chaux est transformé par le carbonate d'ammoniaque en chélidonate d'ammoniaque, qui, traité par l'acide chlorhydrique, laisse l'acide chélidonique pur.

L'acide chélidonique est tribasique. Il peut, comme l'acide citrique, donner des sels à 1, 2 ou 3 équivalents de base :

Chélidonates neutres.....	$(MO)^3C^{14}H^2O^{10}$.
Chélidonates acides.....	$(MO),2HO,C^{14}H^2O^{10}$.
Chélidonates suracides.....	$(MO),2HO,C^{14}H^2O^{10}$.

Les chélidonates sont presque tous solubles dans l'eau et cristallisent facilement.

Chélidonates de potasse. — L'acide chélidonique forme avec la potasse un sel que l'on obtient en décomposant une dissolution de chélidonate de chaux par du carbonate de potasse. La dissolution de ce sel, neutralisée par la potasse, donne un sel tribasique qui se dépose en cristaux jaunes, qui, exposé à l'air, se transforme en carbonate, et, mis en ébullition avec de la potasse, produit un oxalate.

Chélidonates de soude. — Il existe un chélidonate suracide qui cristallise en aiguilles, et qu'il est facile de préparer en traitant par l'acide chélidonique le chélidonate acide. Ce dernier sel résulte de l'action du carbonate de soude sur le chélidonate de chaux; il cristallise en prismes déliés, solubles dans l'eau, efflorescents.

Chélidonate d'ammoniaque. — On ne connaît qu'un sel acide qui prend naissance lorsque l'on fait bouillir ensemble des dissolutions de chélidonate de chaux et de carbonate d'ammoniaque. Il cristallise en prismes déliés et d'un aspect nacré. Chauffé un peu au-dessus de 100°, il perd de l'ammoniaque ; au-dessus de 160°, il entre en fusion, donne du carbonate d'ammoniaque qui se volatilise et un résidu qui renferme un nouvel acide non étudié.

Chélidonates de baryte. — Le chélidonate suracide s'obtient en faisant dissoudre le sel neutre dans l'acide chlorhydrique. Le chélidonate acide se précipite quand on traite le chélidonate de chaux par le chlorure de baryum. Il est incolore et légèrement soluble dans l'eau. Le sel neutre se prépare en faisant bouillir une dissolution de chélidonate acide de chaux avec de l'ammoniaque et traitant ensuite le liquide par le chlorure de baryum. Il est jaune, pulvérulent ; l'eau le dissout à peine et l'alcool pas du tout.

Chélidonate de strontiane. — Une dissolution d'acide chélidonique

saturée à chaud par le carbonate de strontiane, donne, en se refroidissant, des cristaux déliés de chélidonate neutre de strontiane.

Chélidonates de chaux. — En traitant le sel acide par l'acide chlorhydrique, on obtient le sel suracide cristallisé en aiguilles. Le sel acide se rencontre tout formé dans la grande chélidoine. Il se présente sous la forme de cristaux déliés, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide et l'alcool. Le sel neutre prend naissance lorsque l'on fait bouillir une dissolution de sel acide additionnée d'ammoniaque ou en précipitant par le chlorure de calcium une dissolution de chélidonate de soude à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque. Il est jaune, pulvérulent, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Chélidonate de magnésie. — Ce sel forme des cristaux déliés, efflorescents à l'air; on le prépare en décomposant à chaud le carbonate de magnésie par l'acide chélidonique.

Chélidonates de fer. — Le fer se combine avec l'acide chélidonique et de l'hydrogène se dégage; il se produit ainsi un sel au minimum qui, par l'évaporation de la liqueur, absorbe l'oxygène et laisse des flocons jaunes. Le sesquichlorure de fer produit dans la dissolution du chélidonate acide de soude un précipité jaune insoluble dans l'eau, soluble dans un excès de réactif et les acides.

Chélidonates de plomb. — Le chélidonate acide de plomb se dissout difficilement dans l'eau, mais il est soluble dans l'acide azotique concentré. Il se dépose en aiguilles fines lorsque l'on mélange des dissolutions étendues d'azotate de plomb et de chélidonate acide de chaux. Le chélidonate neutre est un sel jaune, pulvérulent, insoluble dans l'eau et l'alcool, qui se précipite lorsque l'on verse une dissolution de sous-acétate de plomb dans une dissolution de chélidonate acide de soude. Ce sel se dissout dans les sels de plomb. Il existe un sous-chélidonate qui prend naissance quand on fait chauffer du chélidonate acide de soude avec du sous-acétate de plomb et de l'ammoniaque.

Chélidonates d'argent. — Le chélidonate acide d'argent se présente sous la forme de longues aiguilles soyeuses, incolores, solubles dans l'eau, l'ammoniaque.

L'acide azotique dissout le chélidonate acide d'argent, mais, à la température de l'ébullition, il le décompose. Il est facile d'obtenir ce sel en dissolvant de l'oxyde d'argent dans l'acide chélidonique. Le chélidonate neutre d'argent est un sel jaune, très altérable, que l'on précipite en versant une dissolution d'azotate d'argent dans une dissolution de chélidonate neutre de chaux additionnée d'ammoniaque. Des dissolutions très concentrées donnent un chélidonate double d'argent et de chaux.

Les végétaux renferment encore plusieurs acides organiques dont la nature est peu connue.

Nous avons réuni ces acides dans le tableau suivant, où nous indiquons en même temps leurs propriétés principales et le nom des végétaux dont ils ont été extraits.

NOMS DES ACIDES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	VÉGÉTAUX ou PARTIES VÉGÉTALES dont ils ont été extraits.
Acide achilléique.	Cristaux prismatiques incolores, inodores, d'une saveur acide, et très solubles dans l'eau.	*Achillea millefolium*. (M. ZANON.)
Acide anacardique. $C^{44}H^{32}O^{7}$.	Masse blanche cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.	Péricarpe des noix d'acajou (*Anacardium occidentale*). (M. STAEDELER.)
Acide bébirique	Masse blanche cristalline, déliquescente à l'air, soluble dans l'alcool, fusible et volatile.	Écorce du bebeeru (*Nectandra Rodiæi*). (M. MACLAGAN.)
Acide cévadique.	Aiguilles blanches, d'un éclat nacré, d'une odeur repoussante, fusibles, volatiles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.	Graines de cévadille (*Veratrum sabadilla*); racine d'ellébore blanc (*Veratrum album*) et de colchique d'automne (*Colchicum autumnale*). (PELLETIER et CAVENTOU.)
Acide coccognidique.	Cristallisable. Sa dissolution aqueuse ne précipite pas le chlorure de baryum, l'eau de chaux, l'acétate de plomb.	Semences de garou (*Daphne gnidium*). (GOELBEL.)
Acide colombique. $C^{42}H^{23}O^{12}$.	Flocons blancs, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, et très solubles dans l'alcool.	Racine de colombo (*Cocculus palmatus*). (M. BOEDEKER.)
Acide crotonique.	Liquide oléagineux volatil, d'une saveur âcre, très vénéneux, se congelant à — 5° centigrades.	Graine du pignon d'Inde (*Croton tiglium.*) (PELLETIER et CAVENTOU.)
Acide digitalique.	Aiguilles fusibles, d'une odeur et d'une saveur particulières, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.	Feuilles de digitale pourprée (*Digitalis purpurea*). (M. P. MORIN.)
Acide digitoléique	Aiguilles radiées, de couleur verte, d'une odeur aromatique, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.	Feuilles de digitale pourprée. (M. KOSMANN.)
Acide euphorbique.	Aiguilles incolores, dont la dissolution précipite les sels de fer, d'étain, de plomb, de cuivre, de mercure et d'argent.	Fleurs d'euphorbe petit cyprès (*Euphorbia cyparissias*). (M. RIEGEL.)
Acide hédérique.	Aiguilles incolores, inodores, d'une saveur âcre, insolubles dans l'eau et l'éther, solubles dans l'alcool.	Graine de lierre commun (*Hedera helix*). (M. POSSELT.)
Acide igasurique ou strychnique.	Cristaux grenus, très durs, solubles dans l'eau et l'alcool.	Fève de Saint-Ignace (*Strychnos Ignatia*). (PELLETIER et CAVENTOU.)

NOMS DES ACIDES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	VÉGÉTAUX ou PARTIES VÉGÉTALES dont ils ont été extraits.
Acide ipécuanique. $C^{28}H^{18}O^{15}$.	Masse amorphe, d'un brun rougeâtre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa dissolution colore en vert les sels de fer au maximum.	Racine d'ipécacuanha (*Cephælis ipecacuanha*). (M. WILLIGK.)
Acide kramérique	Masse cristalline, inaltérable à l'air, d'une saveur acide et styptique, et très soluble dans l'eau.	Racine de ratanhia (*Krameria triandra*). (PESCHIER.)
Acide papavérique	Masse amorphe, de couleur rouge.	Fleurs de coquelicot (*Papaver rhœas*). (M. L. MEYER.)
Acide polygalique	Poudre amorphe blanche, inodore, d'une saveur âcre, soluble dans l'eau, dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Cet acide, pris à faible dose, détermine la mort.	Polygala amer (*Polygala amara*). (M. QUEVENNE.)
Acide rhéadique	Masse amorphe, de couleur rouge.	Fleurs de coquelicot (*Papaver rhœas*) (M. L. MEYER.)
Acide roccellique. . $C^{24}H^{32}O^{6}$.	Cristaux blancs, d'un aspect soyeux, insolubles dans l'eau, dans les dissolutions alcalines étendues, solubles dans l'alcool et l'éther.	Orseille (*Roccella tinctoria*). (HEEREN.)
Acide robinique	Masse cristalline, déliquescente à l'air, soluble dans l'eau, dont la dissolution précipite l'acétate de plomb.	Racine du robinier (*Robinia pseudo-acacia*). (M. REINSCH.)
Acide rutinique. . . $C^{12}H^{8}O^{8}$.	Poudre cristalline, d'un vert pâle, fusible à 180°, insoluble dans l'éther, dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa dissolution alcoolique précipite l'acétate de plomb en jaune orangé.	Parties herbacées de la rue (*Ruta graveolens*). (M. WEISS.)
Acide santonique. . $C^{30}H^{18}O^{6}$.	Cristaux incolores, inodores, fusibles, volatils, qui jaunissent sous l'influence de la lumière, se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther.	Fleur non épanouie d'*Artemisia judaica* (*semencontra*). (MM. KAHLER; ALMS.
Acide taigutique	Cristaux prismatiques, jaunes, peu altérables à l'air, fusibles à 135° sans décomposition. Insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. L'acide taigutique, distillé avec de la potasse caustique, donne une huile aromatique.	*Bois de taigu* du Paraguay. (M. ARNAUDON.)
Acide vératrique. $C^{18}H^{10}O^{10}$.	Aiguilles quadrilatères, fusibles, volatiles, solubles dans l'eau, dans l'alcool, insolubles dans l'éther.	Graines de cévadille. (M. MERK.)

PECTOSE. — PECTINE. — ACIDE PECTIQUE.

GELÉES VÉGÉTALES (1).

Les chimistes se sont souvent occupés de déterminer la composition exacte d'un grand nombre de substances organiques, et d'examiner les dédoublements qu'elles éprouvent sous l'influence de quelques réactifs; mais la plupart des questions si intéressantes de chimie appliquée à la physiologie végétale ont été laissées dans un abandon presque complet. Aussi les phénomènes que nous réalisons dans nos laboratoires ne présentent-ils que des rapports assez éloignés avec ceux qui se produisent dans les végétaux.

Il serait important cependant d'appliquer à la physiologie végétale les procédés d'analyse et d'observation que possède aujourd'hui la chimie, et de rechercher si les agents naturels qui déterminent des modifications si variées dans les végétaux peuvent être comparés aux réactifs que les chimistes emploient pour modifier les substances organiques.

L'étude de la maturation des fruits se prête parfaitement à ce genre de recherches; l'expérience a démontré en effet qu'il est possible de suivre, au moyen de l'analyse, les changements qu'éprouve un fruit pendant sa maturation, et de préciser sous quelles influences ils s'opèrent.

Plusieurs corps que l'on peut extraire de la pulpe des fruits, et qui existent également en quantité considérable dans les tiges, les feuilles et racines des végétaux, ont reçu la dénomination générale de *principes gélatineux des végétaux.*

L'état gélatineux est, en effet, une des propriétés caractéristiques des corps qui vont être décrits; ils paraissent être destinés à retenir, dans la pulpe des fruits, une quantité d'eau considérable qui favorise leur développement : aussi faut-il renoncer à trouver, dans l'ensemble de leurs propriétés, quelques-uns des caractères qui fixent ordinairement l'attention des chimistes. Ils sont incristallisables; leur purification est toujours difficile; les réactifs énergiques, tels que le chlore, l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc., ne leur font éprouver aucune transformation nette; ils paraissent tenir le milieu entre les principes immédiats bien définis et les substances organisées. C'est cet état intermédiaire qui donne, selon nous, à leur étude, un grand intérêt. On connaît les propriétés de presque tous les corps cristallisés; mais les caractères des corps incristallisables qui touchent à l'organisation n'ont été examinés que d'une manière superficielle : la difficulté que présente leur étude l'a fait en quelque sorte abandonner, et cependant ils nous paraissent dignes de fixer l'attention des chimistes et des physiologistes.

(1) Fremy, *Recherches sur l'acide pectique, sur ses dérivés, et sur la maturation des fruits* (*Annales de chimie et de physique*).

PECTOSE

On désigne sous le nom de *pectose* une substance insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui accompagne presque constamment la matière cellulosique dans le tissu des végétaux.

La pectose existe principalement dans les pulpes de fruits verts et de certaines racines, telles que les carottes, les navets.

Cette substance, étant entièrement insoluble dans l'eau et altérable par un grand nombre de réactifs, n'a pu être séparée de la matière cellulosique. Elle présente la propriété caractéristique de se transformer, sous l'influence simultanée des acides et de la chaleur, en un corps soluble dans l'eau, qui est la *pectine*. L'acide acétique est peut-être le seul acide énergique qui n'exerce pas d'action sensible sur la pectose.

Avant d'admettre dans les végétaux l'existence d'un principe immédiat nouveau, la pectose, on devait s'assurer que ce corps n'était pas une combinaison insoluble de pectine avec la chaux ou avec le phosphate calcaire; les expériences suivantes ne laissent aucun doute à cet égard.

1° On a reconnu que, dans aucun cas, la pectine ne peut former de composé insoluble avec la chaux ou les sels calcaires, sans éprouver une modification complète.

2° On a mis des pulpes de fruits et de racines en digestion pendant plusieurs jours avec de l'acide chlorhydrique concentré : si la pectine eût préexisté dans les pulpes à l'état de sel insoluble, elle eût été isolée par l'acide chlorhydrique, et se serait trouvée dans la liqueur. On s'est assuré, en effet, que toute combinaison de pectine avec les bases était décomposée instantanément et à froid par les acides : or, après avoir maintenu pendant longtemps le contact des pulpes avec l'eau acide, on n'a retrouvé dans la liqueur que des traces insignifiantes de pectine, tandis qu'une ébullition de quelques instants avec une eau légèrement acide a suffi pour transformer en pectine la pectose qui n'avait pas été altérée par l'acide chlorhydrique froid et concentré.

On doit donc admettre l'existence d'un principe immédiat insoluble existant dans le tissu des végétaux, et pouvant se changer en pectine par l'action des acides. Du reste, l'existence de la pectose peut expliquer quelques propriétés qui appartiennent à la pulpe des fruits ou des racines : c'est la pectose qui, en se combinant avec la chaux contenue à l'état de sel dans certaines eaux, durcit les racines pendant leur cuisson; c'est elle encore qui donne aux fruits verts leur dureté, et qui se change en pectine pendant la cuisson ou la maturation des fruits.

La pectose ne peut être confondue avec la substance qui constitue les cellules végétales : il suffit d'une ébullition de quelques secondes pour changer en pectine toute la pectose contenue dans les pulpes de racines ou de fruits, tandis que la matière cellulosique ne donne pas de traces de pectine par l'action des acides. On ne peut donc pas supposer qu'une cellule végétale soit formée par une substance solide qui se

trouve à différents états d'agrégation ; et que la partie externe, ayant la même composition que la partie interne, peut, à la longue, se transformer en pectine sous l'influence des acides.

PECTINE. $C^{64}H^{48}O^{64}$.

C^{64}.....	4800,00	.....	40,67
H^{48}.....	600,00	.....	5,08
O^{64}.....	6400,00	.....	54,25
	11800,00		100,00

La *pectine*, dont on doit la découverte à M. Braconnot, ne se trouve toute formée que dans les fruits qui sont dans un état de maturation avancée. Elle prend naissance quand les fruits sont soumis à l'influence de la chaleur; sa formation est due alors à l'action des acides citrique et malique qui réagissent sur la pectose et la transforment en pectine. Pour s'en assurer, il suffit d'exprimer la pulpe d'une pomme verte, afin d'en extraire le jus : le liquide que l'on retire ne contient pas de traces de pectine ; mais si on le fait bouillir pendant quelques instants avec les pulpes du fruit, on voit bientôt la pectine apparaître, et donner à la liqueur une viscosité qui caractérise le jus de presque tous les fruits cuits.

La pectine peut encore se former par l'ébullition des pulpes de carottes ou de navets avec une liqueur faiblement acidulée.

Pour préparer la pectine pure, on doit avoir recours au procédé suivant :

Au lieu de produire artificiellement la pectine par l'action d'un acide sur la pectose, on la retire des fruits mûrs ; sa purification est alors plus facile. On exprime à froid les pulpes de poires très mûres, on filtre le jus, on précipite la chaux qui s'y trouve au moyen de l'acide oxalique ; la matière albumineuse est ensuite précipitée par une dissolution concentrée de tannin. La liqueur est traitée par l'alcool ; la pectine se précipite en longs filaments gélatineux : elle est lavée à l'alcool, dissoute à froid dans l'eau, et précipitée de nouveau par l'alcool. Cette opération est répétée trois ou quatre fois, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus dans la liqueur la présence du sucre ou des acides organiques.

La pectine est blanche, soluble dans l'eau, incristallisable, précipitable par l'alcool sous forme de gelée lorsque sa dissolution est étendue, et en longs filaments quand la liqueur est concentrée ; elle est neutre aux réactifs colorés. Si elle est pure, elle ne doit pas être précipitée par l'acétate neutre de plomb ; elle ne présente ce caractère que lorsqu'elle a été obtenue à froid : ordinairement elle est mélangée avec une certaine quantité de *parapectine*, et précipite l'acétate neutre de plomb. Le sous-acétate de plomb forme dans sa dissolution un précipité abondant : elle n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Les alcalis ou les bases alcalino-terreuses la transforment instanta-

nément en pectates : ces sels, traités par les acides, donnent de l'acide pectique insoluble.

La pectine peut, sous l'influence d'un ferment particulier qui a été nommé *pectase*, se changer en un acide gélatineux qui sera décrit plus loin sous le nom d'*acide pectosique*. Les acides la transforment en *acide métapectique*.

Action de l'eau sur la pectine.

Parapectine. — Si l'on fait bouillir pendant quelques heures une dissolution aqueuse de pectine, celle-ci perd en partie son aspect gommeux, et se transforme en une nouvelle substance qui est la *parapectine*.

La parapectine est neutre aux réactifs colorés, très soluble dans l'eau et incristallisable, insoluble dans l'alcool, qui la précipite sous la forme d'une gelée transparente ; elle se transforme en pectates par l'action des bases solubles, et présente la plus grande analogie avec la pectine. Toutefois elle possède un caractère qui suffit pour la distinguer de cette dernière substance ; elle précipite l'acétate neutre de plomb, tandis que la pectine ne trouble pas ce réactif. Les chimistes qui se sont occupés de la pectine ont presque toujours opéré sur des mélanges de pectine et de parapectine.

La parapectine prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur la pectine, et se trouve toujours en certaines proportions dans la pectine préparée à chaud.

Lorsque la parapectine est desséchée à l'étuve à 100°, elle présente exactement la même composition que la pectine, et peut être représentée par la formule $C^{64}H^{48}O^{64}$. Mais elle perd une certaine quantité d'eau quand on la dessèche à 140°, et devient alors $C^{64}H^{46}O^{62}$.

La parapectine se combine avec l'oxyde de plomb et forme deux sels qui ont pour formules :

$$PbO,HO,C^{64}H^{46}O^{62},$$
$$(PbO)^2,C^{64}H^{46}O^{62}.$$

Action des acides étendus sur la parapectine.

Métapectine. — La parapectine, mise en ébullition avec un acide étendu, s'altère assez rapidement et se transforme en un nouveau corps qui a été nommé *métapectine*.

La métapectine, qui pourrait être appelée *acide métapectinique*, présente des caractères d'un acide faible et rougit sensiblement la teinture de tournesol. Elle est soluble dans l'eau, incristallisable, insoluble dans l'alcool comme les corps précédents ; elle se transforme, comme eux, en pectates par l'action des bases. Son caractère distinctif est de précipiter le chlorure de baryum, tandis que la pectine et la parapectine ne sont pas précipitées par ce réactif.

La métapectine, desséchée à 100°, est isomérique avec la pectine et la parapectine ; elle est représentée par la formule $C^{46}H^{48}O^{64}$. Quand on la

dessèche à 140°, elle perd, comme la parapectine, 2 équivalents d'eau et devient $C^{64}H^{46}O^{62}$.

La métapectine se combine avec les bases et forme des sels qui sont isomériques avec les parapectinates.

La métapectine peut se combiner avec les acides pour former des composés doubles solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

La combinaison de métapectine et d'acide chlorhydrique s'obtient en faisant bouillir la métapectine avec de l'acide chlorhydrique étendu, et en précipitant la liqueur par l'alcool; elle est acide aux réactifs colorés; elle précipite le chlorure de baryum et l'azotate d'argent.

L'acide sulfurique et l'acide oxalique peuvent aussi s'unir à la métapectine et former des composés solubles et gélatineux, qui ressemblent aux précédents.

Les trois corps qui viennent d'être décrits constituent la première classe de corps gélatineux; ils sont, comme on le voit, solubles dans l'eau, gommeux, précipitables par l'alcool, et possèdent chacun des propriétés distinctives bien tranchées. Le premier est neutre, et ne précipite pas l'acétate neutre de plomb; le second est encore neutre et forme dans l'acétate neutre de plomb un précipité abondant; le troisième, qui est acide au tournesol, précipite le chlorure de baryum.

Fermentation pectique.

Pectase. — Avant de poursuivre l'examen des corps gélatineux des fruits, il est utile de présenter ici les caractères d'une modification qu'éprouvent ces corps lorsqu'on les soumet à l'influence d'un ferment particulier : cette modification a été désignée sous le nom de *fermentation pectique*.

On sait que le même fruit contient ordinairement le principe immédiat et le ferment qui peut déterminer les modifications de ce principe immédiat. C'est ainsi que, dans le raisin, le ferment se trouve à côté du sucre; dans les amandes amères, la synaptase accompagne l'amygdaline; dans l'orge germée, la diastase est en présence de l'amidon.

On a trouvé, dans tous les tissus qui contiennent de la pectose, un corps exerçant une action toute spéciale sur la pectine, et comparable en tous points à la diastase, à la synaptase, etc.; on lui a donné le nom de *pectase*.

La pectase est le ferment des substances gélatineuses; on peut l'obtenir en précipitant par l'alcool du jus de carottes nouvelles. Après cette précipitation, la pectase, qui d'abord était soluble, devient insoluble dans l'eau, sans perdre cependant son action sur les substances gélatineuses.

La pectase, introduite dans une dissolution de pectine, jouit de la propriété remarquable de transformer en peu de temps la pectine en un corps gélatineux et insoluble dans l'eau froide. C'est cette réaction qui constitue la fermentation pectique; elle n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz, et peut s'opérer à l'abri de l'air; on s'est assuré,

en effet, qu'une dissolution de pectine mélangée à de la pectase devient promptement gélatineuse quand on l'introduit à la partie supérieure d'une éprouvette remplie de mercure. La fermentation pectique se détermine principalement, comme toutes les fermentations, à la température de 30°.

La pectase est incristallisable; abandonnée dans l'eau pendant deux ou trois jours, elle se décompose rapidement, se couvre de moisissures, et n'agit plus alors comme ferment pectique. Une ébullition prolongée paralyse aussi son action sur la pectine. Elle existe dans l'organisation végétale sous deux états différents : elle peut être soluble et insoluble.

Les racines telles que les carottes, les betteraves, contiennent de la pectase soluble; leur suc, en effet, produit la fermentation pectique, tandis que les sucs de pommes ou d'autres fruits acides n'agissent pas sur la pectine. La pectase se trouve dans ces fruits à l'état insoluble et accompagne la partie insoluble des pulpes : en mettant des pulpes de pommes vertes dans une dissolution de pectine, on voit cette dissolution devenir en peu de temps gélatineuse; il s'est formé alors deux acides gélatineux insolubles dans l'eau froide, qui sont les acides pectosique et pectique.

On transforme la pectase soluble en pectase insoluble, par une coagulation au moyen de l'alcool : c'est ce que démontre l'expérience suivante. On a précipité par l'alcool un suc de carottes dans lequel la présence et l'efficacité de la pectase avaient été constatées par une expérience préalable; le précipité a été repris par l'eau et séparé au moyen de la filtration : la liqueur filtrée s'est trouvée sans action sur la pectine, tandis que le précipité produisait, au bout de quelque temps, la fermentation pectique.

Si l'on considère les différents phénomènes qui accompagnent la fermentation pectique, on reconnaît que cette fermentation présente la plus grande analogie avec la *fermentation lactique*. En effet, la fermentation pectique se produit, comme la fermentation lactique, à l'abri de l'air, sans dégagement de gaz; les substances qu'elle forme sont acides et ne diffèrent du corps qui a été soumis à l'influence du ferment que par une certaine quantité d'eau et par leur capacité de saturation.

ACIDE PECTOSIQUE. $C^{32}H^{21}O^{29},2HO$.

C^{32}.....	2400,00	.....	41,46
H^{21}.....	262,50	.....	4,83
O^{29}.....	2900,00	.....	50,10
2(HO).....	225,00	.....	3,91
	5787,50		100,00

Cet acide s'obtient d'abord en introduisant de la pectase dans une dissolution de pectine : c'est lui qui prend naissance en premier lieu, et qui rend l'eau gélatineuse.

L'acide pectosique se forme encore par l'action des dissolutions étendues et froides de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonates alcalins, sur la pectine; il se produit, dans ce cas, des pectosates qui donnent de l'acide pectosique quand on les traite par un acide.

L'acide pectosique est gélatineux, à peine soluble dans l'eau froide; il devient complétement insoluble en présence des acides; il se dissout dans l'eau bouillante : cette dissolution se prend en gelée par le refroidissement.

L'acide pectosique se transforme rapidement en acide pectique par l'action de l'eau bouillante, de la pectase ou des alcalis employés en excès.

Les pectosates sont gélatineux et incristallisables, et ont pour formule générale $(MO)^2,C^{32}H^{21}O^{29}$.

ACIDE PECTIQUE. $C^{32}H^{20}O^{28},2HO$.

C^{32}.....	2400,00	.....	42,29
H^{20}.....	250,00	.....	4,40
O^{28}.....	2800,00	.....	49,33
2(HO).....	225,00	.....	3,98
	5675,00		100,00

L'insolubilité de l'acide pectique dans l'eau, son aspect gélatineux, sa préparation facile, ont dû fixer depuis longtemps l'attention des chimistes sur ce corps singulier; aussi l'acide pectique a été pendant longtemps le seul terme de la série des corps gélatineux dont l'étude ait été faite avec quelque soin.

L'acide pectique a été découvert par Braconnot. Il prend naissance dans l'action de la pectase sur la pectine : si l'on abandonne, en effet, pendant quelque temps, à la température de 30°, une dissolution de pectine tenant en suspension de la pectase, la pectine se transforme d'abord en acide pectosique, puis en acide pectique. Les dissolutions étendues de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonates alcalins, les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, changent presque instantanément la pectine en pectates. On retire l'acide pectique de ses différents sels en soumettant les pectates à l'action des acides.

On prépare généralement l'acide pectique en faisant bouillir des pulpes de racines, de carottes, par exemple, avec des dissolutions étendues de carbonates alcalins; dans ce cas, c'est la pectose contenue à l'état insoluble dans les pulpes qui se transforme en pectates sous l'influence des carbonates alcalins. Le pectate alcalin reste en dissolution dans l'eau; on le précipite par du chlorure de calcium; il forme du pectate de chaux, qui est lavé à grande eau; ce sel est ensuite traité par de l'acide chlorhydrique, qui dissout la chaux et laisse l'acide pectique, qui doit être lavé à l'eau distillée.

L'acide pectique est insoluble dans l'eau froide et à peine soluble dans

l'eau bouillante; mais si l'on fait bouillir pendant un certain temps de l'eau qui tient en suspension de l'acide pectique, en ayant soin de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore, l'acide pectique disparaît complétement et se transforme en un nouvel acide soluble dans l'eau et déliquescent.

L'acide azotique attaque facilement l'acide pectique, et le transforme en acide oxalique et en acide mucique (Braconnot). Les alcalis en excès décomposent très rapidement l'acide pectique et le changent en un acide très soluble qui est l'*acide métapectique*.

Cette action des alcalis sur l'acide pectique explique les difficultés que présente la préparation de cet acide. Il arrive souvent qu'après avoir fait bouillir des pulpes de carottes avec du carbonate de soude, on obtient une liqueur qui ne contient pas de traces d'acide pectique : c'est que dans ce cas on a employé un trop grand excès de carbonate alcalin qui a transformé l'acide pectique en acide métapectique soluble dans l'eau. Cette modification de l'acide pectique est toujours annoncée par une coloration brune que prend la liqueur.

Les pectates alcalins sont solubles dans l'eau et incristallisables ; ils jouissent de la propriété de faire prendre l'eau en gelée. Les autres pectates sont insolubles. Les pectates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule $(MO)^2,C^{32}H^{20}O^{28}$.

L'acide pectique présente la propriété singulière de se dissoudre dans un grand nombre de sels alcalins et forme de véritables sels doubles. Leur réaction est toujours très sensiblement acide ; ils peuvent se dissoudre dans l'eau bouillante, et former, par le refroidissement, une gelée consistante.

ACIDE PARAPECTIQUE. $C^{24}H^{15}O^{21},2HO$.

On a donné le nom d'*acide parapectique* à un premier acide soluble dans l'eau, qui prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur l'acide pectique.

On obtient l'acide parapectique en combinaison avec les bases, en soumettant pendant longtemps les pectates à l'action d'une température de 150°, ou mieux en maintenant pendant quelques heures des pectates dans l'eau bouillante. Les pectates insolubles peuvent eux-mêmes se transformer en parapectates sous l'influence de la chaleur.

L'acide parapectique est incristallisable ; sa réaction est franchement acide : il forme des sels solubles avec la potasse, la soude et l'ammoniaque ; il est précipité de sa dissolution par un excès d'eau de baryte.

Les parapectates sont représentés par la formule $(MO)^2,C^{24}H^{15}O^{21}$.

ACIDE MÉTAPECTIQUE. $C^8H^5O^7,2HO$.

L'*acide métapectique* prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Lorsqu'une dissolution de pectine est abandonnée à elle-même

pendant plusieurs jours, elle devient fortement acide et perd la propriété de former un précipité par l'alcool : elle contient alors de l'acide métapectique. Cette transformation est plus rapide lorsque la pectine est mise en présence de la pectose.

2° Lorsque la pectine est soumise à l'action des acides énergiques, elle se change en acide métapectique : ainsi l'acide chlorhydrique étendu transforme en quelques minutes, sous l'influence de l'ébullition, la pectine en acide métapectique.

3° Lorsque la pectine est traitée par un excès de potasse ou de soude, il se forme un métapectate alcalin. Les acides pectosique et pectique peuvent aussi se changer en métapectates sous l'influence des bases ; mais cette transformation est plus lente que celle de la pectine.

4° L'acide pectique, abandonné dans l'eau pendant deux ou trois mois, se dissout complétement, ou du moins ne laisse pour résidu que la substance albumineuse qu'il retient presque toujours ; il se change, dans ce cas, en acide métapectique. Cette modification peut s'opérer en trente-six heures, lorsqu'on fait intervenir l'action de la chaleur ou celle des acides étendus.

5° L'acide parapectique en dissolution dans l'eau se change rapidement en acide métapectique.

6° L'acide métapectique se forme avec la plus grande facilité dans l'action de la chaux sur la pectose qui existe dans le tissu utriculaire des racines ou des fruits.

L'acide métapectique est soluble dans l'eau, incristallisable, et forme avec toutes les bases des sels solubles ; il ne précipite ni l'acétate neutre de plomb, ni les eaux de chaux et de baryte; ses sels se colorent en jaune sous l'influence d'un excès de base. L'acide métapectique précipite le sous-acétate de plomb.

Les deux acides parapectique et métapectique jouissent de la propriété de décomposer, à l'aide de l'ébullition, le tartrate double de potasse et de cuivre.

Les métapectates sont représentés par la formule $(MO)^2,C^8H^5O^7$.

Les métapectates solubles produisent dans l'azotate d'argent un précipité blanc qui devient noir par l'ébullition.

ACIDE PYROPECTIQUE. $C^{14}H^9O^9$.

Si l'on soumet à l'action d'une température de 200° la pectine ou l'un de ses dérivés, tels que l'acide pectique ou les acides parapectique et métapectique, il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit un acide pyrogéné noir, qui a été nommé *acide pyropectique :* cet acide est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans les liqueurs alcalines, et forme des sels bruns incristallisables.

En rapprochant la composition de l'acide pyropectique de celle de

l'acide métapectique anhydre, on voit que ces deux corps diffèrent l'un de l'autre par de l'eau et de l'acide carbonique :

$$2C^3H^5O^7 = C^{14}H^9O^9 + HO + 2CO^2.$$

Le tableau suivant représente la composition des corps gélatineux des végétaux :

NOMS DES SUBSTANCES GÉLATINEUSES.	COMPOSITION DES SUBSTANCES gélatineuses.	COMPOSITION DES SELS DE PLOMB.	OXYDE DE PLOMB contenu dans 100 parties DE SEL.
Pectose	»	»	»
Pectine	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	»	»
Parapectine	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	$C^{84}H^{40}O^{56},7HO,PbO$	10,6
Métapectine	$C^{64}H^{40}O^{56},8HO$	$C^{84}H^{40}O^{56},6HO,2PbO$	19,4
Acide pectosique	$C^{32}H^{20}O^{28},3HO$	$C^{32}H^{20}O^{28},HO,2PbO$	33,4
Acide pectique	$C^{32}H^{20}O^{28},2HO$	$C^{32}H^{20}O^{28},2PbO$	33,8
Acide parapectique	$C^{24}H^{15}O^{21},2HO$	$C^{24}H^{15}O^{21},2PbO$	40,5
Acide métapectique	$C^8H^5O^7,2HO$	$C^8H^5O^7,2PbO$	67,2

Les résultats analytiques consignés dans ce tableau permettent de tirer plusieurs conséquences importantes.

On voit d'abord que tous les corps gélatineux dérivés de la pectine présentent les propriétés caractéristiques des acides, et que leur acidité augmente progressivement à mesure qu'ils s'éloignent de la pectose : ainsi, le corps qui s'en rapproche le plus, la pectine, est neutre aux réactifs colorés, et ne précipite pas l'acétate neutre de plomb.

Le deuxième est encore neutre, mais précipite l'acétate neutre de plomb, et son sel de plomb ne contient que 10,6 pour 100 d'oxyde.

Le troisième composé commence à réagir sur la teinture de tournesol ; son sel de plomb contient 19,4 pour 100 d'oxyde.

Le quatrième et le cinquième composé sont acides aux réactifs colorés et gélatineux ; leurs sels de plomb contiennent 33,4 et 33,8 pour 100 d'oxyde.

Le sixième terme de la série est soluble, très acide, forme un sel de plomb qui contient 40,5 pour 100 d'oxyde.

Et enfin, le dernier composé, l'acide métapectique, présente l'énergie des acides que l'on rencontre dans les fruits, tels que les acides malique, citrique, tartrique, etc. Son sel de plomb contient 67,2 pour 100 d'oxyde de plomb.

Ainsi, la série des corps gélatineux des végétaux commence par un corps qui est neutre et dont l'équivalent est très élevé : elle finit par un acide énergique dont l'équivalent est faible. Les termes qui composent cette série sont isomériques, ou du moins ne diffèrent entre eux que par les éléments de l'eau. Sous ce double rapport, les corps gélatineux peuvent être comparés aux substances amylacées et ligneuses, qui sont neutres

lorsqu'on les extrait de l'organisation végétale, et qui, en se modifiant sous l'influence de quelques réactifs, et principalement par l'action des ferments, passent par une série d'états isomériques, et finissent par former un acide énergique, l'acide lactique, qui est encore isomérique avec l'amidon.

Nous devons mettre ici en évidence un fait général qui nous paraît d'une grande importance au point de vue de la formation des corps organiques, et que l'on observe d'une manière très nette dans la série des acides gélatineux : c'est que les molécules tendent toujours à se simplifier à mesure qu'elles s'éloignent de l'organisation.

On remarquera, du reste, avec intérêt, l'analogie de propriétés que présentent entre eux les trois corps qui paraissent le plus abondamment répandus dans l'organisation végétale, savoir : l'amidon, la matière cellulosique et la pectose.

Ils peuvent tous trois se modifier par l'action des ferments, donner naissance, en se désagrégeant, à une série de corps isomériques, et produire en dernier lieu des acides énergiques, qui sont l'acide lactique et l'acide métapectique.

Le tableau précédent démontre que les matières gélatineuses dérivent d'une molécule organique représentée par $C^8H^5O^7$, qui, en se doublant ou en se combinant avec les éléments de l'eau, représente la composition de toutes les substances gélatineuses. En mettant dans les formules précédentes un certain nombre d'équivalents d'eau en dehors de la molécule $C^8H^5O^7$, et en séparant ces équivalents d'eau par une virgule, on n'a pas voulu indiquer que l'eau jouât, dans ce cas, le rôle d'eau basique, mais seulement mettre en évidence les relations de composition qui lient les substances gélatineuses des végétaux, et démontrer que ces corps ne diffèrent réellement entre eux que par l'eau.

Action de la chaleur sur les fruits. — Production des gelées végétales.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les expose à l'action de la chaleur.

La pectine qui se trouve en abondance dans le suc d'un fruit cuit résulte de l'action des acides du fruit sur la pectose contenue dans les cellules. Pour s'en assurer, il suffit d'enlever par des lavages le suc acide d'un fruit encore vert, et de le remplacer par de l'eau pure : on peut alors faire bouillir pendant plusieurs heures l'eau qui tient en suspension les pulpes du fruit, sans produire de traces de pectine ; tandis que la pectine se forme aussitôt, quand on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'un acide soluble.

Tout le monde sait que le suc de certains fruits cuits, abandonné à lui-même, se prend, au bout d'un certain temps, en une gelée incolore.

Ces gelées sont dues en général.

1° A la transformation de la pectine en acide pectique par l'action de la pectase.

2° A la formation de l'acide pectosique par l'action moins prolongée de la pectase sur la pectine.

3° A la dissolution de l'acide pectique dans les sels organiques contenus dans les fruits.

Il arrive souvent que le suc de groseille se prend très-rapidement en gelée quand on le mélange avec du suc de framboise. Cette production instantanée de gelée est facile à comprendre : en effet, le suc de framboise contient une quantité considérable de pectase ; ce ferment réagit sur la pectine qui se trouve dans le suc de groseille, et la transforme en acide pectosique gélatineux.

Lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est soumis à l'action de la chaleur en présence de l'eau, il éprouve les modifications suivantes : L'acide qu'il contient, et qui est ordinairement un mélange d'acide malique et d'acide citrique, réagit d'abord sur la pectose, et la transforme en pectine; une partie de cette pectine reste dans le suc, lui donne de la viscosité, et masque par sa présence l'acidité du fruit. En outre, la pectase, agissant sur la pectine, produit une certaine quantité d'acide pectosique qui se prend en gelée par le refroidissement. Si l'action de la pectose est prolongée, l'acide pectosique peut se changer en acide pectique.

Lorsque le fruit est chauffé rapidement, la pectase se trouve aussitôt coagulée, perd son efficacité, et n'agit plus sur la pectine.

Dans la coction d'un fruit, la pectose seule est altérée, tandis que la matière cellulosique n'éprouve aucune modification.

Maturation des fruits.

Les phénomènes chimiques qui peuvent servir à établir la théorie de la maturation des fruits ont été l'objet d'un travail entrepris par MM. Decaisne et Fremy, et dont nous donnerons ici le résumé :

1° La quantité d'eau contenue dans le péricarpe d'un fruit est toujours considérable ; elle varie de 75 à 90 pour 100. Pour quelques fruits la proportion d'eau reste invariable pendant les différentes phases de la maturation, mais ordinairement on constate d'abord une légère augmentation dans la quantité d'eau contenue dans le péricarpe, et ensuite une diminution sensible.

2° Les fruits de même espèce, analysés aux mêmes époques de l'année, contiennent exactement la même proportion d'eau : des différentes parties du péricarpe d'un même fruit ont présenté également la même quantité d'eau.

3° La proportion de matière solide contenue dans le péricarpe des fruits varie de 10 à 25 pour 100; elle est formée de corps solubles qui, unis à l'eau, constituent le suc des fruits, et de corps insolubles qui composent les membranes azotées et non azotées des cellules.

4° La quantité des principes solubles augmente toujours avec la matu-

ration, tandis que le poids de la partie insoluble du péricarpe diminue : on peut donc dire que les substances solubles contenues dans le suc d'un fruit se forment aux dépens de la partie insoluble du péricarpe. Les corps qui deviennent ainsi solubles sont l'amidon, la pectose et un principe particulier qui peut se changer en gomme, auquel on a donné le nom de *gommose*.

C'est cette modification de la partie solide du péricarpe qui explique les changements qu'éprouve un fruit dans sa dureté et dans sa transparence à mesure qu'il mûrit, et qu'on exprime d'une manière générale, lorsqu'on dit que le *fruit tourne*.

L'action des acides et de la pectase sur la pectose, qui a été étudiée dans un chapitre précédent, rend compte de la présence de la pectine dans les fruits mûrs.

5° On voit souvent sortir d'un fruit très acide, comme la prune, un suc neutre qui, en se solidifiant ensuite par l'évaporation, produit à l'extérieur du fruit une substance gommeuse.

Ce phénomène curieux peut être facilement expliqué, et jettera probablement quelque jour sur la sécrétion de gomme qui se présente chez certains arbres, et qui devient alors une véritable maladie lorsqu'elle est abondante.

On trouve dans les fruits qui peuvent ainsi se recouvrir de gomme une substance neutre, transparente, insoluble dans l'eau, qui a été nommée *gommose*, et qui est interposée dans les cellules du péricarpe : sous l'influence des matières azotées, agissant comme ferment, et peut-être par l'action des acides, cette gomme se modifie, se change en gomme qui se transforme ensuite en sucre dans l'intérieur du péricarpe; c'est l'excès de cette gomme qui vient se solidifier sur la peau du fruit. Ainsi une goutte de gomme qui sort du fruit se trouve toujours en communication, par un conduit particulier, avec un dépôt de gommose placé dans l'intérieur du fruit, entre les cellules du péricarpe : il est probable que la matière gommeuse que l'on trouve en si grande quantité dans les tiges du prunier, de l'abricotier, du cerisier, etc., se forme dans les mêmes circonstances.

6° Le sucre qui apparaît dans les fruits mûrs provient évidemment de sources diverses. Lorsqu'on voit d'abord l'amidon se trouver en très grande quantité dans certains fruits verts, comme dans la pomme, et disparaître complétement au moment de la maturité, il est impossible de ne pas admettre que c'est ce corps qui, en se modifiant par l'action des acides, produit le glucose des fruits; d'autres matières neutres, telles que la gommose, la gomme, doivent éprouver la même modification pendant la maturation, et concourir à la formation du sucre des fruits.

Le tannin lui-même, qui existe dans presque tous les fruits verts et que l'on ne retrouve plus dans un fruit mûr, peut se dédoubler par l'action des acides et des ferments, et donner du glucose.

Mais jusqu'à présent, rien n'autorise à penser que les acides des fruits

tels que les acides tartrique, citrique, malique, se transforment en glucose pendant l'acte de la maturation; dans cette hypothèse, il faudrait admettre que les molécules de ces acides, qui sont plus simples que celles du glucose, deviendraient plus complexes en se transformant en sucre. Or, tout semble démontrer que, dans les phénomènes naturels, les modifications se produisent dans un ordre inverse, et que les molécules, en s'éloignant de l'organisation, se dédoublent, au contraire, et tendent toujours à se simplifier.

7° La disparition de l'acidité dans les fruits qui mûrissent est évidemment le fait le plus curieux de la maturation du fruit; on l'explique de différentes manières.

On peut admettre que l'acide du fruit est saturé par les bases minérales qui sont apportées par la séve, ou qu'il est masqué par le sucre et les matières mucilagineuses qui se développent dans le suc du fruit, ou bien encore qu'il disparaît au moment de la maturation en éprouvant une véritable combustion.

Ces différentes théories ont été soumises à l'épreuve d'une série d'expériences qui ont donné les résultats suivants :

En général, la disparition de l'acidité dans un fruit qui mûrit n'est pas due à la saturation des acides par les bases minérales; car, en analysant le suc des fruits aux différentes phases de leur maturation, on reconnaît que la proportion de base minérale n'augmente pas.

Les acides ne sont pas masqués par le sucre et les matières mucilagineuses qui existent dans le fruit mûr; car, en déterminant comparativement l'acidité des sucs de fruits verts et mûrs, on reconnaît qu'un fruit mûr ne contient jamais autant d'acide libre qu'un fruit encore vert.

Puisque l'acide des fruits n'est ni saturé par les bases, ni masqué par les corps gélatineux et sucrés, il faut donc admettre qu'il disparaît pendant la maturation, et qu'il éprouve une véritable combustion lente : c'est ce fait qui a été constaté par des expériences directes.

Pendant son développement et sa maturation, un fruit traverse deux périodes qui se distinguent l'une de l'autre par des phénomènes chimiques très-tranchés.

Pendant la première période, que nous appellerons *période d'accroissement*, le fruit, qui présente en général une couleur verte, agit sur l'air atmosphérique à la manière des feuilles, il décompose l'acide carbonique sous l'influence solaire : à cette époque, son volume augmente rapidement; il reçoit, par le pédoncule, de l'eau et des substances minérales qui sont indispensables à son développement. Si alors on le détachait de l'arbre, il ne tarderait pas à se flétrir et à présenter tous les phénomènes de la décomposition.

Bientôt le fruit arrive à une seconde époque, que nous nommerons la période de *décomposition successive*. Sa couleur verte est remplacée ordinairement par une coloration jaune, brune ou rouge. Si l'on examine l'action que l'air exerce sur lui, on reconnaît que l'oxygène est trans-

formé rapidement en acide carbonique, et qu'il se produit dans ce fruit des phénomènes de combustion lente.

Dans certaines espèces de fruits les nouvelles réactions qui se produisent alors dans l'intérieur du péricarpe ne peuvent s'effectuer que si le fruit est encore en communication avec l'arbre; dans d'autres cas, comme pour l'orange, la maturation pourra se compléter, au contraire, dans un fruit détaché de l'arbre.

On voit alors se produire dans le fruit une série de décompositions ou plutôt de combustions successives, qui font disparaître un à un les principes immédiats solubles qui existaient dans le suc du fruit vert.

Le tannin se détruit le premier, puis viennent les acides : c'est ce moment que l'on choisit en général pour manger les fruits. Si l'on attendait plus longtemps, le sucre lui-même disparaîtrait, et le fruit deviendrait très fade : c'est ce qui arrive pour une orange et pour une poire que l'on garde trop longtemps.

Comme tous ces phénomènes sont produits par des ferments qui, pour exercer leur action, doivent être arrivés, par le fait de la végétation, à un certain état de développement, on arrêterait toute maturation en cueillant un fruit trop tôt, c'est-à-dire à une époque où le ferment qui doit opérer les combustions successives n'est pas encore formé.

Le *blessissement* est un phénomène de décomposition, qui a également pour effet de faire disparaître les principes immédiats qui existent dans le fruit : tout le monde sait qu'une nèfle, qui était d'abord très-acide et astringente, perd son acide et son tannin, et n'est réellement comestible que lorsqu'elle est blette.

Mais ce qui établit une grande différence entre la maturité et le blessissement d'un fruit, c'est que ce dernier état ne se manifeste que quand la peau du fruit s'étant modifiée, l'air a pu pénétrer dans les cellules du péricarpe, les colorer en jaune et les détruire en partie; tandis que dans la maturation, l'oxygène ne paraît pas pénétrer dans les cellules du péricarpe.

En résumé, on voit donc que dans la maturation des fruits le péricarpe éprouve trois modifications qu'il est facile de caractériser.

Dans la première période, le fruit agit sur l'air à la manière des feuilles, les principes immédiats solubles prennent naissance, et leur proportion augmente à mesure que le fruit se développe : ces corps solubles sont le tannin, les acides, le sucre, la pectine, la gomme, etc.

Dans la seconde période, qui est celle de la maturation proprement dite, le fruit n'agit plus sur l'air atmosphérique comme le fruit vert, il absorbe l'oxygène qu'il transforme en acide carbonique; les éléments solubles se brûlent successivement : les matières astringentes et les acides sont d'abord détruits; c'est le sucre qui disparaît en dernier lieu.

Dans la troisième période, qui commence par le blessissement et finit par la pourriture, l'air entre dans la cellule; il colore les substances azotées, les transforme en ferments alcooliques, et détruit la cellule elle-

même. Ces phénomènes si curieux de décomposition, dont nous avons essayé de mettre en évidence les différentes phases, ont pour effet final de détruire complétement le péricarpe et de mettre la graine en liberté.

APIINE. $C^{24}H^{14}O^{13}$.

C^{24}.....	1800,00	.....	54,96
H^{14}.....	175,00	.....	5,34
O^{13}.....	1300,00	.....	39,70
	3275,00		100,00

Nous placerons à la suite des matières gélatineuses qu'on extrait des végétaux une substance particulière retirée du persil par Braconnot, et que ce chimiste a nommée *apiine*.

L'apiine desséchée est blanche, pulvérulente, inodore, insipide. Elle fond à 180°, et se décompose entre 200° et 210°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool bouillant et insoluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'apiine, qui a été faite à chaud, se prend en gelée par le refroidissement. Elle perd cette propriété quand on la maintient longtemps en ébullition, et dépose alors des flocons blancs d'apiine hydratée $C^{24}H^{14}O^{13},2HO$.

Le sulfate de protoxyde de fer colore les dissolutions aqueuses d'apiine en rouge de sang. Cette propriété permet de reconnaître l'apiine dans une eau qui n'en contient que de faibles quantités.

L'apiine dissoute dans l'alcool ne précipite pas le chlorure de baryum et l'azotate d'argent. Elle communique une teinte d'un beau jaune aux dissolutions alcooliques d'acétate de plomb.

L'acide azotique détruit rapidement l'apiine.

Si l'on fait chauffer pendant quelque temps de l'apiine avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, il se dépose, par le refroidissement de la liqueur, une matière floconneuse, blanche, qui contient $C^{24}H^{10}O^{9}$, c'est-à-dire les éléments de l'apiine, moins 4 équivalents d'eau.

Quand on soumet l'apiine à l'action oxydante d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se forme des acides carbonique, acétique et formique.

Les alcalis dissolvent l'apiine sans l'altérer : en ajoutant un acide dans la liqueur, on précipite l'apiine sous la forme de gelée transparente.

Pour obtenir l'apiine, on fait bouillir de l'eau avec du persil. La liqueur, filtrée sur un linge pendant qu'elle est chaude, dépose en se refroidissant de l'apiine impure, sous la forme d'une gelée transparente et de couleur verte. On lave cette gelée avec de l'eau froide, et après l'avoir desséchée au bain-marie, on la traite successivement par de l'alcool et de l'éther qui enlèvent la petite quantité de chlorophylle par laquelle elle est colorée en vert.

ALCALIS ORGANIQUES.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCALIS ORGANIQUES.

On désigne sous le nom de *bases organiques* une classe de composés qui peuvent, comme les oxydes métalliques ou comme l'ammoniaque, se combiner avec les acides pour former de véritables sels.

Pendant longtemps, on a cru qu'on ne pouvait extraire de l'organisation végétale ou animale que des corps neutres ou des acides.

Vers l'année 1803, Derosne retira de l'opium une substance cristalline, à laquelle il avait reconnu un caractère alcalin. En 1804, Séguin et Sertuerner découvrirent simultanément dans l'opium un nouveau corps, dont ils constatèrent l'alcalinité, qu'ils attribuèrent à l'ammoniaque ou à la base minérale qui avait été employée dans la préparation.

En 1817, Sertuerner reprit ses expériences sur l'opium, et démontra que ce corps contient une substance véritablement basique dont l'alcalinité n'est pas due aux bases employées pour sa préparation : c'est donc à Sertuerner qu'appartient la découverte des alcalis organiques.

Plusieurs chimistes, parmi lesquels il faut citer en première ligne Pelletier et Caventou, vinrent bientôt enrichir la science de la découverte de plusieurs alcalis organiques. Maintenant le nombre des bases extraites de l'organisation végétale et de l'organisation animale est considérable ; on est même parvenu à produire artificiellement un grand nombre de bases organiques.

Les bases organiques verdissent le sirop de violette, comme les bases minérales, saturent les acides les plus énergiques, et forment des sels cristallisables qui sont soumis aux lois ordinaires de décomposition des sels. On peut, lorsqu'un alcali organique est insoluble dans l'eau, le précipiter d'un de ses sels par les bases alcalines ou terreuses; et réciproquement, les alcalis organiques qui ont quelque solubilité dans l'eau séparent de leurs combinaisons salines les oxydes métalliques insolubles. Quand on soumet à l'influence d'un courant électrique un sel à base d'acali organique, l'acide se rend au pôle positif et la base au pôle négatif.

La plupart des alcalis organiques sont solides; quelques-uns ne s'obtiennent qu'à l'état amorphe; d'autres cristallisent avec une régularité

parfaite. Certaines bases organiques, telles que la conine, la nicotine, sont liquides et volatiles. On connaît un alcali gazeux, la méthylamine.

Le degré de solubilité des bases organiques dans l'eau est très variable : les alcalis extraits de l'organisation végétale sont fort peu solubles dans l'eau ; ils se dissolvent facilement dans l'alcool et l'éther ; les bases artificielles, au contraire, sont presque toutes extrêmement solubles dans l'eau ; il en est même de déliquescentes.

Le chlore et le brôme agissent souvent sur les bases organiques, forment des acides chlorhydrique ou bromhydrique, et produisent de nouvelles bases organiques.

L'iode se combine avec les bases organiques, et donne naissance à un iodure d'iodhydrate de la base.

Les bases organiques solides sont inodores et fixes. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, elles se décomposent de deux manières différentes : les unes entrent d'abord en fusion, et dégagent ensuite des vapeurs ammoniacales ; les autres perdent de l'eau, de l'hydrogène carboné, et se convertissent en de nouvelles bases organiques.

Les sulfates, les azotates, les chlorhydrates et les acétates des bases organiques sont en général solubles dans l'eau ; les tartrates, les gallates, les oxalates, et surtout les tannates, sont insolubles ou peu solubles. Les chlorhydrates forment ordinairement des sels doubles avec les chlorures de platine et de mercure.

En comparant les alcalis organiques aux bases qui ont été étudiées dans la chimie minérale, on reconnaît qu'ils présentent une analogie incontestable avec l'ammoniaque. Les sels à base d'alcalis organiques offrent, en effet, un rapprochement remarquable avec les sels ammoniacaux ; les bases organiques peuvent, comme l'ammoniaque, former des sels anhydres avec les hydracides, et prennent toujours 1 équivalent d'eau quand elles se combinent avec les oxacides.

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS.

Presque tous les alcaloïdes naturels sont solides et inodores. On ne connaît jusqu'à présent que deux bases organiques naturelles liquides. Ce sont la conicine et la nicotine.

Les bases organiques naturelles solides sont fixes, excepté la cinchonine, qui se volatilise à une température peu élevée. Elles se dissolvent à peine dans l'eau, et sont assez solubles dans l'alcool et l'éther.

La saveur des alcalis organiques naturels est âcre et amère ; leur action sur l'économie est énergique. Employés à petites doses, ils deviennent souvent des médicaments précieux ; mais, administrés en quantités un peu considérables, ils se comportent comme de véritables poisons.

Les alcalis organiques naturels dévient à gauche la lumière polarisée, à l'exception de la cinchonine, qui seule la dévie à droite. Lorsque ces bases sont mises en dissolution dans un acide, employé seulement en

proportion suffisante pour les saturer, leur pouvoir propre s'affaiblit généralement; il y a une exception pour la quinine, dont le pouvoir augmente sous l'influence des acides. La narcotine présente relativement à son action sur la lumière polarisée une particularité intéressante : lorsqu'elle est pure, elle dévie à gauche les rayons de la lumière polarisée; combinée avec les acides, elle exerce une déviation à droite.

(M. Bouchardat.)

Certains alcalis organiques, tels que la cinchonine, la narcotine, la strychnine, la vératrine, sont précipités de leurs dissolutions salines par le bicarbonate de soude, tandis que les sels de quinine, de morphine et de brucine ne sont pas précipités par ce réactif. On peut donc employer le bicarbonate de soude dans l'analyse pour séparer les bases organiques les unes des autres. (M. Opperman.)

Extraction. — La préexistence des alcalis organiques dans les organes des végétaux a longtemps été niée par divers chimistes qui attribuaient leur formation aux réactifs employés pour les extraire; mais tous les faits sont contraires à cette opinion. Nous nous bornerons à rappeler que M. Dupuy a retiré de l'opium, du sulfate de morphine parfaitement pur, par le seul contact de cet extrait avec l'eau distillée.

Les bases organiques qui préexistent dans les plantes s'y rencontrent rarement à l'état libre; on les trouve combinées avec les acides chlorhydrique, malique, lactique, acétique, ou avec des acides particuliers, comme l'acide méconique ou l'acide quinique, qu'on ne trouve que dans l'opium et dans les quinquinas.

Pour extraire les bases organiques des végétaux, on emploie des procédés différents, selon que la base est insoluble ou soluble dans l'eau, ou bien volatile. Lorsqu'une base est insoluble, ce qui est le cas le plus fréquent, on épuise le végétal qui contient la base par une eau acidulée, et l'on décompose le sel qui s'est formé, par l'ammoniaque, la chaux ou la magnésie.

On sépare l'alcali organique des bases minérales qui ont été employées pour en effectuer la précipitation, en se servant d'éther ou d'alcool, qui dissolvent l'alcali organique et le laissent cristalliser quelquefois dans un état de pureté absolue. Toutefois, pour séparer la base organique des matières étrangères qui la colorent, on la combine ordinairement avec les acides chlorhydrique ou sulfurique, on traite ce sel par le charbon animal, et l'on précipite de nouveau la base organique par un alcali. Une seconde cristallisation dans l'alcool donne alors la base à l'état de pureté.

Pour purifier les alcalis qui sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau, on peut encore les précipiter de leurs dissolutions par un grand excès de potasse ou de soude caustique, et porter le mélange à l'ébullition. Les matières colorantes et résineuses qui sont presque toujours unies aux alcalis, avec lesquels elles se comportent comme des acides, se dissolvent dans la potasse ou la soude, et l'alcali organique se déco-

lore quelquefois avec une grande facilité. Ce mode de traitement s'applique à la purification de la codéine et de la narcotine.

Lorsque les bases organiques sont solubles dans l'eau, leur extraction présente beaucoup plus de difficultés. On forme des sels cristallisables qu'on purifie et l'on précipite l'acide qui se trouve uni à la base.

Quand la base organique est volatile, on distille le végétal avec un excès de potasse ou de chaux. La base qui passe à la distillation est purifiée en l'engageant dans des combinaisons salines. La base volatile ainsi obtenue est ordinairement mêlée avec de l'ammoniaque. Pour l'en séparer, on sature le mélange avec de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique et on l'évapore à siccité; on reprend le dépôt par l'alcool, qui ne dissout que le sulfate ou l'oxalate de l'alcali organique qu'on peut ainsi obtenir pur par évaporation et cristallisation. Le sel est ensuite mêlé à une dissolution de potasse et à un égal volume d'éther; il se produit deux couches : celle qui est en dessus est une dissolution éthérée de l'alcali organique. Ce liquide, distillé dans une cornue, laisse dégager l'éther et les dernières traces d'ammoniaque : l'alcali reste dans la cornue et peut être lui-même distillé en dernier lieu pour être obtenu parfaitement pur.

Nous donnons ici les formules des principaux alcalis naturels :

Alcaloïdes des Berbéridées.

Berbérine.....	$C^{42}H^{20}O^{11}Az$..	Kemp.
Oxyacanthine.....		Polex.

Alcaloïdes des Colchicacées.

Colchicine.....		Pelletier et Caventou, Geiger et Hesse
Jervine.....	$C^{30}H^{35}Az^{2}O^{3}$..	Simon.
Sabadilline.....	$C^{10}H^{14}AzO^{6}$...	Couerbe.
Vératrine.....	$C^{34}H^{22}AzO^{6}$...	Meissner.

Alcaloïdes des Fumariacées.

Corydaline.....	$C^{34}H^{21}AzO^{10}$..	Wackenroder.
Fumarine.....		Peschier.
Sanguinarine.....		Dana, Schiel.

Alcaloïdes des Ombellifères.

Chærophylline.....		Pollstorf.
Cynapine.....		Frainus.
Cicutine.....		Polex.
Conine.....	$C^{16}AzH^{16}$.....	Brandes.

Alcaloïdes des Papavéracées.

Codéine.....	$C^{35}H^{20}AzO^{5}$...	Robiquet.
Morphine.....	$C^{34}H^{19}AzO^{6}$...	Derosne.
Narcéine.....	$C^{28}H^{20}O^{12}$....	Pelletier.
Narcogénine.....	$C^{36}H^{19}AzO^{10}$..	Blyth.
Papavérine.....	$C^{40}H^{21}AzO^{8}$..	Merck.

Narcotine	$C^{46}H^{25}AzO^{14}$	Derosne.
Porphyroxine		Merck, Riegel.
Pseudomorphine		Pelletier.
Thébaïne	$C^{38}H^{21}AzO^{6}$	Thiboumery.
Chélérythrine		Probst et Polex.
Chélidonine	$C^{40}H^{20}Az^{3}O^{6}$	Godefroy.
Glaucine		Probst.
Glaucopicrine		Probst.

Alcaloïdes des Peganum.

Harmaline	$C^{27}H^{14}Az^{2}O^{2}$	Gœbel.
Harmine	$C^{27}H^{12}Az^{2}O^{2}$	Fritzsche.
Porphyrharmine		Gœbel.

Alcaloïdes des Renonculacées.

Aconitine		Hesse.
Delphine		Brandes, Lassaigne, Feneulle.
Staphisain		Couerbe.

Alcaloïdes des Rubiacées.

Aricine	$C^{20}H^{12}AzO^{3}$	Pelletier et Coriol.
Blanquinine		Mill.
Cinchonine	$C^{20}H^{12}AzO$	Gomès, Pelletier et Caventou.
	$C^{38}H^{22}Az^{2}O^{2}$	Laurent.
Quinine	$C^{20}H^{12}AzO^{2}$	Pelletier et Caventou.
	$C^{38}H^{22}Az^{2}O^{4}$	Laurent.
Pitoxine		Peretti.
Pseudoquinine		Mengarduque.
Paricine		Winckler.
Émétine		Pelletier et Caventou.
Caféine	$C^{8}H^{5}Az^{2}O^{2}$	Runge.
	$C^{16}H^{10}Az^{4}O^{3}$	Payen.

Alcaloïdes des Solanées.

Atropine	$C^{34}H^{23}AzO^{6}$	Mein, Geiger et Hesse.
Belladonine		Luebekind.
Capsicine		Braconnot, Witting.
Daturine		Geiger et Hesse.
Stramonine		Trommsdorff.
Hyoscyamine		Geiger et Hesse.
Nicotine	$C^{20}H^{14}Az^{2}$	Reimann et Posselt.
Solanine	$C^{84}H^{68}AzO^{28}$	Desfosses.

Alcaloïdes des Strychnées.

Brucine	$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$	Pelletier et Caventou.
Curarine		Boussingault et Roulin.
Strychnine	$C^{44}H^{24}Az^{2}O^{8}$	Pelletier et Caventou.
Igasurine		Desnoix.

Alcaloïdes des Violacées.

Violine		Boullay.

Alcaloïdes divers peu connus.

Anthémine, dans l'*Anthemis arvensis*.....	Pattone.
Apirine, dans le *Coccos lapidea*.....	Bizio.
Asarine, dans l'*Asarum europœum*.....	Gœrz, Lassaigne et Feneulle.
Azadirine, dans le *Melia azedarach*.....	Piddington.
Bébéerine, dans l'écorce de bebeeru.....	*Rodie.*
Buxine, dans le *Buxus sempervirens*.....	*Fauré.*
Carapine, dans le *Carapus guianensis*.....	*Boullay, Petroz et Robinet.*
Castine, dans le *Vitex agnus-castus*.....	Landerer.
Chiococcine, dans le *Chiococca racemosa*.....	Brandes.
Cocaïne, dans les feuilles de l'*Erythroxylon coca*.....	Wœhler et Niemann.
Convolvuline, dans le *Convolvulus scammonia*.....	Clamor Marquart.
Crotonine, dans le *Croton tiglium*.....	Brandes.
Cusparine, dans le *Cusparia febrifuga*.....	Saladin.
Daphnine, dans le *Daphne gnidium* ou *mezereum*.....	Vauquelin.
Esenbeckine, dans l'écorce de l'*Esenbeckia febrifuga*....	Buchner.
Eupatorine, dans l'*Eupatorium cannabinum*.....	Righini.
Euphorbine, dans l'euphorbe.....	Buchner et Herberger.
Fagine, dans les fruits du *Fagus sylvatica*.....	Janon.
Hédérine.....	Vandamme et Chevallier.
Jamaïcine, dans le *Geoffræa surinamensis*.....	Huttenschmidt.
Ménispermine, dans le *Menispermum cocculus* $C^{18}H^{12}AzO^2$.	Pelletier et Coriol.
Paraménispermine, dans le *Menispermum cocculus*, $C^{18}H^{12}AzO^2$.....	Pelletier et Coriol.
Pélosine, dans le *Cissampelos pareira*.....	Wiggers.
Perciririne, dans l'écorce du *Walleria inedita*.....	Goos.
Péreirine, dans l'écorce du *Pereira*.....	Goos.
Picrotoxine.....	Boullay.
Pipérine, dans le *Piper nigrum*, $C^{34}H^{19}AzO^6$.....	Œrstedt.
Sépirine, dans l'écorce de bebeeru.....	Maclagan.
Surinamine, dans le *Geoffræa surinamensis*.....	Huttenschmidt.
Théobromine, dans le *Theobroma cacao*.....	Woskresensky.

On voit, par ce tableau, que les bases organiques naturelles sont azotées.

La présence constante de l'azote dans les bases organiques naturelles avait fait penser que chaque équivalent de base organique contenait la même proportion d'azote ; mais M. Regnault a démontré que cette hypothèse ne pouvait être admise, et qu'elle reposait sur un mode de détermination d'équivalents qui était inexact.

En consultant, en effet, le tableau précédent, on trouve dans les formules qui représentent les alcalis organiques naturels, un, deux et même trois équivalents d'azote.

L'azote des alcalis organiques paraît provenir de l'action de l'ammoniaque sur certains principes immédiats sécrétés par les végétaux (Robiquet). L'expérience qui donne le plus de poids à cette opinion est celle de la formation d'un alcali par la combinaison directe de l'ammoniaque

avec l'essence de moutarde. Mais, en réalité, on ignore la constitution des bases végétales, et les hypothèses qui ont été faites sur leur arrangement moléculaire sont toutes également incertaines.

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS.

La production des alcaloïdes artificiels a acquis une grande importance dans ces dernières années. Les propriétés remarquables de ces corps dérivant tous de l'*ammoniaque* ou de l'*hydrate d'oxyde d'ammonium*, leur analogie frappante avec la classe non moins intéressante des *amides*, des *imides* et des *nitriles*, ont attiré au plus haut degré l'attention des chimistes ; ils ont dirigé toutes leurs études dans l'espoir, soit d'augmenter le nombre de ces nouveaux composés, soit de connaître d'une manière plus certaine leur constitution moléculaire.

C'est de l'année 1828 que date la première découverte d'une base artificielle. M. Wœhler annonça que l'acide cyanique, C^2AzO,HO, en s'unissant à l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur, forme une substance azotée, l'*urée*, $C^2H^4Az^2O^2$. Cette belle découverte permit non-seulement de reproduire un corps qui existe dans l'organisation animale, mais elle démontra en outre que les chimistes peuvent obtenir des bases organiques artificielles, car l'urée se combine avec les acides et doit être considérée comme un véritable alcali organique.

En 1834, M. Liebig fit connaître trois bases artificielles : l'une, la *mélamine*, $C^6H^6Az^6$, provient de la distillation du sulfocyanhydrate d'ammoniaque ; les deux autres, l'*amméline*, $C^6H^5Az^5O^2$, et l'*ammélide*, $C^6H^4Az^4O^4$, résultent de la décomposition de la mélamine par les acides.

En même temps, MM. Dumas et Pelouze trouvaient que plusieurs corps contenant à la fois de l'azote et du soufre peuvent, quand on les traite par des agents de désulfuration, tels que les oxydes de plomb ou de mercure, abandonner tout leur soufre, qui se porte sur le métal. Il se forme alors des produits doués de propriétés alcalines très-prononcées. Ainsi en faisant agir de l'oxyde de plomb récemment précipité sur l'essence de moutarde noire, on obtient une base nouvelle, la *sinapoline :*

$$\underbrace{2(C^8H^5AzS^2)}_{\text{Essence de moutarde.}} + 6PbO = \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Sinapoline.}} + 4PbS + 2(PbO,CO^2).$$

En 1839, MM. Robiquet et Bussy trouvaient que, dans les mêmes conditions, la thiosinnamine donne la *sinnamine :*

$$\underbrace{2(C^8H^8AzS^2)}_{\text{Thiosinnamine.}} + 4PbO + \underbrace{C^{16}H^{12}Az^2}_{\text{Sinnamine.}} + 4PbS + 4HO.$$

En 1840, M. Fritzsche obtint une nouvelle base en soumettant à la distillation un mélange d'indigo et de potasse caustique. Dans cette réaction,

il se forme d'abord de l'*acide anthranilique*, $C^{14}H^7AzO^4$, qui, distillé, se dédouble en acide carbonique et en *aniline*, nom que M. Fritzsche donna à cet alcali pour rappeler son origine (*anil* signifiant, en espagnol, *indigo*).

La décomposition de l'acide anthranilique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Acide anthranilique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}.$$

Quelque temps après, M. Erdmann prouva que les bases qui avaient été décrites en 1826, par Unverdorben, sous le nom d'*odorine*, de *cristalline*, et qu'il retirait des produits de la distillation sèche des matières animales ou de celles de l'indigo, que le *kyanol*, trouvé en 1833 par Runge dans les différentes huiles de goudron, étaient identiques avec l'aniline.

En 1842, Gerhardt reconnut que certaines bases organiques, telles que la quinine, la cinchonine, la strychnine, distillées sur la potasse, perdent de l'eau, de l'acide carbonique et se convertissent en une base nouvelle, la *quinoléine* :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}AzO^2)}_{\text{Quinine.}} + 4HO = 4CO^2 + \underbrace{2(C^{18}H^7Az)}_{\text{Quinoléine.}} + H^{14}.$$

$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}AzO)}_{\text{Cinchonine.}} + 6HO = 4CO^2 + \underbrace{2(C^{18}H^7Az)}_{\text{Quinoléine.}} + H^{16}.$$

$$\underbrace{C^{42}H^{22}Az^2O^4}_{\text{Strychnine.}} + 6HO = 6CO^2 + \underbrace{2(C^{18}H^7Az)}_{\text{Quinoléine.}} + H^{16}.$$

La même année, M. Zinin étudia l'action de l'acide azotique sur les substances organiques. Lorsque de l'acide azotique fumant réagit sur certaines matières organiques, les carbures d'hydrogène en particulier, une portion de leur hydrogène est brûlée par l'oxygène de l'acide azotique, et le composé AzO^4 se fixe à la place de l'hydrogène enlevé. M. Zinin essaya ensuite l'action de l'acide sulfhydrique sur les produits nitrés; quand ces composés sont traités par l'acide sulfhydrique, ou mieux encore par le sulfhydrate d'ammoniaque, du soufre se dépose, de l'eau se forme aux dépens de l'hydrogène d'une portion de l'acide sulfhydrique et de l'oxygène de la matière organique, tandis que l'hydrogène se fixe dans le nouveau composé qui jouit alors de propriétés basiques. L'azote, combiné d'abord à l'état d'acide hypoazotique, se trouve probablement, dans le second cas, à l'état d'amidogène, AzH^2, d'ammoniaque, AzH^3, ou d'oxyde d'ammonium, AzH^4, ce qui explique l'alcalinité du nouveau produit.

M. Zinin fit ses premiers essais sur la nitrobenzine, la nitronaphtaline et la binitronaphtaline :

$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6HS = 6S + 4HO + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^7AzO^4}_{\text{Nitronaphtaline.}} + 6HS = 6S + 4HO + \underbrace{C^{20}H^9Az.}_{\text{Naphtylamine.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^6Az^2O^8}_{\text{Binitronaphtaline.}} + 12HS = 12S + 8HO + \underbrace{C^{20}H^{10}Az^2.}_{\text{Azonaphtylamine.}}$$

Le procédé de M. Zinin a été employé avec succès par plusieurs chimistes. Les alcaloïdes obtenus dans ces circonstances présentent beaucoup d'analogie avec l'ammoniaque, dont ils offrent les réactions les plus caractéristiques. Si le parallélisme ne se soutient pas dans toutes les occasions, cela tient sans doute à la nature complexe des nouvelles bases, et par suite à la mobilité des éléments qui tendent à se grouper sous des formes plus simples.

En 1843, MM. Laurent et Hofmann obtenaient l'aniline en maintenant pendant plusieurs jours, à la température de 200°, un tube de verre fermé contenant du phénate d'ammoniaque :

$$\underbrace{AzH^3,C^{12}H^6O^2}_{\text{Phénate d'ammoniaque.}} = 2HO + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

Cette réaction prouve la grande analogie des bases artificielles et des amides.

Peu de temps après, M. Hofmann publia de nouveaux procédés pour extraire les alcalis contenus dans les produits de la distillation de la houille ; il démontra en outre que le *leukol* trouvé par Runge dans l'huile de goudron est identique avec la quinoléine de Gerhardt.

Depuis cette époque, M. Hofmann n'a pas cessé de s'occuper de l'étude des alcalis artificiels ; aussi son nom est-il attaché à l'histoire de ces corps. Il commença par faire une étude complète de l'aniline, et réussit à substituer à son hydrogène, du chlore, du brôme, pour produire de nouvelles combinaisons dans lesquelles les propriétés basiques de l'aniline sont conservées. En effet, la *chloraniline*, $C^{12}H^6ClAz$, la *bichloraniline*, $C^{12}H^5Cl^2Az$, la *bromaniline*, $C^{12}H^6BrAz$, et la *bibromaniline*, $C^{12}H^5Br^2Az$, forment des sels parfaitement définis.

Quand on soumet à l'action de l'ammoniaque certaines huiles volatiles dont l'essence d'amandes amères peut être considérée comme le type, il se forme des composés désignés habituellement sous le nom générique d'*hydramides*, et qui résultent de la combustion de l'hydrogène de l'ammoniaque par la totalité ou seulement par une partie de l'oxygène de

la matière organique; l'azote de l'ammoniaque se fixe en entier dans la combinaison :

$$\underbrace{3(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + 2AzH^{3} = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^{2}}_{\text{Hydrobenzamide.}} + 6HO.$$

$$\underbrace{3(C^{10}H^{4}O^{4})}_{\text{Furfurol.}} + 2AzH^{3} = \underbrace{C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}}_{\text{Furfuramide.}} + 6HO.$$

Les hydramides, traitées par une dissolution aqueuse de potasse, subissent une modification isomérique remarquable, et se transforment en alcalis organiques. Cette découverte fut faite en 1845 par M. Fownes.

C'est en faisant agir pendant un temps plus ou moins long, à la température de l'ébullition, sur l'hydrobenzamide et la furfuramide, une dissolution de potasse moyennement concentrée, que ce chimiste put préparer la *benzoline* et la *furfurine*.

L'hydrobenzamide en ébullition avec de l'ammoniaque se transforme en *amarine*, $C^{42}H^{18}Az_3$, et l'hydrobenzamide nitrée au contact de la potasse, en *nitramarine*, $C^{42}H^{15}(AzO^{4})^{3}Az^{2}$.

L'hydrobenzamide et l'amarine, soumises à la distillation, se transforment en une nouvelle base pyrogénée, la *lophine*, $C^{42}H^{16}Az$. Ces dernières réactions ont été annoncées, à la fois, par Laurent et par M. Fownes.

En 1846, MM. Hofmann et Muspratt obtinrent la *nitraniline* en traitant la binitrobenzine par le procédé de M. Zinin.

$$\underbrace{C^{12}H^{4}Az^{2}O^{8}}_{\text{Binitrobenzine.}} + 6HS = 6S + \underbrace{C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az}_{\text{Nitraniline.}} + 4HO.$$

En 1847, MM. Liebig et Wœhler préparaient un nouvel alcali sulfuré, la *thialdine*, $C^{12}H^{13}AzS^{4}$, en décomposant l'*ammonialdéhyde* par l'acide sulfhydrique.

Cette base est analogue à la thiosinnamine; sa formation par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution d'ammonialdéhyde s'explique facilement : 3 équivalents d'ammonialdéhyde et 6 équivalents d'acide sulfhydrique produisent 1 équivalent de thialdine, $C^{12}H^{13}AzS^{4}$, 6 équivalents d'eau et 2 équivalents de sulfhydrate d'ammoniaque. On a donc :

$$3(C^{4}H^{7}AzO^{2}) + 6HS = C^{12}H^{13}AzS^{4} + 6HO + 2(AzH^{3}HS).$$

Lorsqu'on traite l'ammonialdéhyde par l'acide sélénhydrique, on obtient une base séléniée, la *sélénaldine*.

MM. Chancel et Laurent trouvèrent une nouvelle base, la *flavine*, $C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}$, en traitant la benzone par le sulfhydrate d'ammoniaque.

En 1848, M. Chancel, en se servant de la même réaction sur la nitrobenzamide, obtenait la *carbanilamide*, $C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}$, qui représente du carbonate double d'ammoniaque et d'aniline moins 2 équivalents d'eau.

MM. Liebig et Redtenbacher démontrèrent que l'ammonialdéhyde

s'unit au sulfure de carbone et produit un composé instable qui se dédouble en eau et en une base organique dont l'équivalent est très léger. Si l'on ajoute à l'ammonialdéhyde, $C^4H^7AzO^2$, 1 équivalent de sulfure de carbone, CS^2, et qu'on retranche de cette substance 2 équivalents d'eau, 2HO, on reconnaît que le reste, $C^5H^5AzS^2$, représente la composition de la nouvelle base que ces chimistes appelèrent *carbothialdine* :

$$\underbrace{C^5H^5AzS^2}_{\text{Carbo-thialdine.}} + 2HO = \underbrace{C^4H^7AzO^2}_{\text{Ammonial-déhyde.}} + \underbrace{CS^2}_{\text{Sulfure de carbone.}}.$$

Dans la même année, le procédé de M. Zinin vint encore enrichir la chimie de plusieurs alcaloïdes nouveaux. M. Nicholson obtint la cumidine en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitrocumène que venait de découvrir M. Cahours, et, quelque temps après, ce dernier chimiste préparait le *binitrocumène*, l'*anisol binitré*, le *toluène* et le *toluène nitré*, qu'il transformait par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque en *nitrocumidine*, $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$, en *nitrasidine*, $C^{14}H^8Az^2O^6$, en *toluidine nitrée*, $C^{14}H^8(AzO^4)Az$.

A la même époque, M. Hofmann, faisant réagir l'iode sur l'aniline, parvenait à le substituer à l'hydrogène pour former une nouvelle base, l'*iodaniline*, $C^{12}H^6IAz$. Il essaya aussi de substituer directement le cyanogène à l'hydrogène de l'aniline ; il obtint ainsi une nouvelle base, la *cyaniline*, $C^{12}H^7,(C^2Az)$; mais, dans ce composé, l'aniline est en combinaison avec le cyanogène : il n'y a pas eu de substitution. De la même manière, M. Hofmann obtint la *cyanotoluidine*, $C^{14}H^9Az,(C^2Az)$, avec une base nouvelle, la *toluidine*, $C^{14}H^9Az$, qu'il venait de découvrir avec le docteur Muspratt, en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur le *toluène nitré*.

M. Hofmann entreprit de nouvelles expériences dans le but de substituer le cyanogène à l'hydrogène de l'aniline ; cette fois il employa le chlorure de cyanogène. Le chlore s'empare d'un équivalent d'hydrogène qui est remplacé par le cyanogène éliminé : ici la réaction est complexe ; deux équivalents de base sont nécessaires pour former cette nouvelle base qui reçut le nom de *mélaniline*, et dont la composition est représentée par la formule :

$$C^{26}H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^7 \\ C^{12}H^6(C^2Az) \end{matrix}\right\} Az^2.$$

La mélaniline jouit de propriétés basiques très prononcées et peut céder un ou plusieurs équivalents d'hydrogène pour un ou deux équivalents de chlore, de brôme, d'iode ou d'acide hypoazotique. Le cyanogène s'unit avec elle de la même manière qu'avec l'aniline, et donne un nouveau composé, la *bicyanomélaniline*, $C^{26}H^{13}Az^3,2Cy$.

En 1849, M. Wurtz publia son travail important sur les ammoniaques composées, dans lequel il énonça que : les groupes moléculaires com-

posés, C^2H^3,C^4H^5,$C^{10}H^{11}$, etc., désignés sous le nom de *radicaux alcooliques*, peuvent remplacer, dans un composé, une molécule d'hydrogène, sans que les propriétés fondamentales du composé soient modifiées par l'effet de cette substitution. Si l'on prend un des composés les plus simples, l'ammoniaque, on peut remplacer dans cet alcali une molécule d'hydrogène par une molécule de méthyle, C^2H^3, d'éthyle, C^4H^5, d'amyle, $C^{10}H^{11}$, et l'on obtient une série de composés qui ont une analogie frappante avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes que M. Wurtz désigna sous les noms de *méthylamine*, d'*éthylamine*, d'*amylamine*, et qu'il obtint dans les trois circonstances suivantes :

1° Par l'action de la potasse sur les éthers cyaniques;

2° Par l'action de la potasse sur les éthers cyanuriques;

3° Par l'action de la potasse sur les urées.

Les équations suivantes expliquent ces réactions :

$$\underbrace{C^2AzO,HO}_{\text{Acide cyanique.}} + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}.$$

$$\underbrace{C^2H^3,C^2AzO}_{\text{Éther méthylcyanique.}} + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + \underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthylamine.}}.$$

$$\underbrace{C^4H^5,C^2AzO}_{\text{Éther éthylcyanique.}} + 2KO,HO + 2KO,CO^2 + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}}.$$

$$\underbrace{C^{10}H^{11},C^2AzO}_{\text{Éther amylcyanique.}} + 2KO,HO + 2KO,CO^2 + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}}.$$

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + AzH^3 + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}.$$

$$\underbrace{C^2H^6Az^2O^2}_{\text{Méthylurée.}} + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + AzH^3 + \underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthylamine.}}.$$

$$\underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}} + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + AzH^3 + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}}.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amylurée.}} + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + AzH^3 + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}}.$$

Par cette belle découverte, M. Wurtz dota la science d'une loi qui permit d'apprécier les rapports des alcalis entre eux. En prenant pour point de départ l'ammoniaque, les bases suivantes purent être classées :

$$\text{Ammoniaque...} \quad AzH^3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{Méthylamine....} \quad C^2H^5Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^2H^2.$$

Éthylamine..... $C^4H^7Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^4H^4.$

Butylamine..... $C^8H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^8H^8.$

Amylamine..... $C^{10}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^{10}H^{10}.$

Nicotine..... $C^{10}H^7Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^{10}H^4.$

Aniline..... $C^{12}H^7Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^{12}H^4.$

Picoline..... $C^{12}H^7Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^{12}H^4.$

Toluidine..... $C^{14}H^9Az = \left.\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^{14}H^6.$

Conicine..... $C^{16}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^{16}H^{12}.$

Cumidine..... $C^{18}A^{12}Az = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^{18}H^{10}.$

Leukol, ou quinoléine..... $C^{18}H^7Az = \left.\begin{matrix} C^{18}H^8 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = AzH^3 + C^{18}H^4.$

A la même époque, MM. Frankland et Kolbe cherchaient à isoler l'éthyle en traitant l'éther cyanhydrique par le potassium; ils n'arrivèrent pas au but qu'ils s'étaient proposé, mais ils n'en firent pas moins une découverte intéressante, celle d'une base polymère de l'éther cyanhydrique, la *cyanéthine*, $C^{18}H^{15}Az^3$.

En 1850, M. Hofmann voulut essayer d'appliquer à l'ammoniaque la méthode qui lui avait réussi pour forcer le cyanogène à se substituer à l'hydrogène de l'aniline, et former ainsi avec les radicaux alcooliques les ammoniaques de M. Wurtz. La volatilité des éthers chlorhydriques

et l'instabilité des éthers iodhydriques lui firent choisir l'éther bromhydrique : le succès des expériences fut complet.

Pour opérer ces diverses réactions, il mit des mélanges d'éther bromhydrique et d'ammoniaque en dissolution alcoolique dans des tubes scellés à la lampe et maintenus à la température de 100° dans un appareil spécial (*fig.* 69). Au bout de quelques heures, les parois des tubes

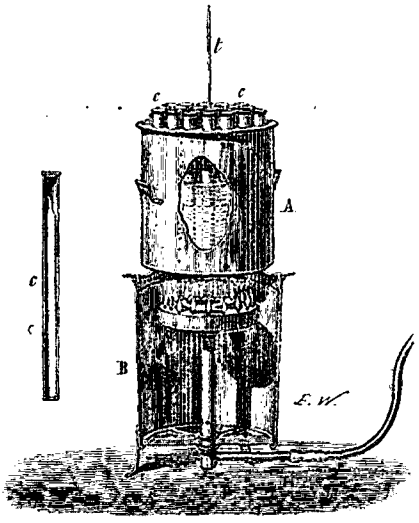


Fig. 69.

A, bain d'huile. — *ccc*, tubes de fer dans lesquels sont placés les tubes de verre. — *t*, thermomètre. — B, fourneau à gaz.

furent garnies de cristaux de bromhydrate d'ammoniaque, et il resta en dissolution les bromhydrates des nouvelles bases qu'une distillation sur la potasse mit en liberté ;

$$\underbrace{C^2H^3,Br}_{\text{Éther méthylbromhydrique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^2H^5Az,HBr}_{\text{Bromhydrate de méthylamine.}} = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

$$\underbrace{C^4H^5,Br}_{\text{Éther éthylbromhydrique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^7Az,HBr}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

$$\underbrace{C^{10}H^{11},Br}_{\text{Éther amylbromhydrique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{10}H^{13}Az,HBr}_{\text{Bromhydrate d'amylamine.}} = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

Puisque ces nouvelles bases sont des ammoniaques, elles doivent se comporter comme l'ammoniaque avec les éthers ; c'est ce que M. Hof-

mann essaya, et l'expérience vint encore justifier ses prévisions, non-seulement pour les ammoniaques à radicaux alcooliques, mais également pour l'aniline, qui peut être considérée comme de l'ammoniaque dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par du phényle.

Ainsi, en traitant la méthylamine, l'éthylamine, l'amylamine, l'aniline par des bromures de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, il obtint de la diméthylamine, de la diéthylamine, de la diamylamine, ou de la méthylaniline, de l'éthylaniline, etc. :

$$\underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthylamine.}} + \underbrace{C^2H^3,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{méthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^4H^7Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de diméthylamine.}}} = \left.\begin{matrix}C^2\,H^3\\C^2\,H^3\\H\end{matrix}\right\} Az,HBr$$

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{C^4H^5,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{éthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^8H^{11}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de diéthylamine.}}} = \left.\begin{matrix}C^4\,H^5\\C^4\,H^5\\H\end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

$$\underbrace{C^{10}H^5Az}_{\text{Amylamine.}} + \underbrace{C^{10}H^{11},Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{amylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^{20}H^{23}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de diamylamine.}}} = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\\H\end{matrix}\right\} Az,HBr$$

$$\underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^2H^3,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{méthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^{14}H^9Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de méthylaniline.}}} = \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^2\,H^3\\H\end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

$$\underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^4H^5,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{méthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^{16}H^{11}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de diéthylaniline.}}} = \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^4\,H^5\\H\end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

Ces composés sont de nouvelles ammoniaques qui, soumises aux mêmes agents, donnent des réactions analogues. Cette fois tous les équivalents d'hydrogène sont remplacés :

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Diméthylamine.}} + \underbrace{C^2H^3,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{méthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^6H^9Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de triméthylamine.}}} = \left.\begin{matrix}C^2\,H^3\\C^2\,H^3\\H\end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

$$\underbrace{C^8H^{11}Az}_{\text{Diéthylamine.}} + \underbrace{C^4H^5,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{éthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^{12}H^{15}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de triéthylamine.}}} = \left.\begin{matrix}C^4\,H^5\\C^4\,H^5\\C^4\,H^5\end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

$$\underbrace{C^{20}H^{23}Az}_{\text{Diamylamine.}} + \underbrace{C^{10}H^{11},Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{amylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^{30}H^{33}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de triamylamine.}}} = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\} Az,HBr.$$

Dans la même molécule d'ammoniaque des radicaux de groupes différents peuvent être remplacés :

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Diméthylamine.}} + \underbrace{C^4H^5,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{éthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^8H^{11}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de diméthyléthylamine.}}} = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Az,HBr.$$

$$\underbrace{C^8H^{11}Az}_{\substack{\text{Méthyléthylamine.}}} + \underbrace{C^{10}H^{11},Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{amylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^{16}H^{19}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\\text{de méthyléthylamyl-}\\\text{amine.}}} = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}Az,HBr.$$

M. Hofmann a donné le nom d'*amines primaires*, *secondaires* et *tertiaires* à ces ammoniaques d'un degré de substitution différent.

M. Hofmann chercha ensuite s'il ne serait pas possible, en continuant ces substitutions, d'atteindre un terme correspondant à l'*oxyde d'ammonium;* ce chimiste soumit les amines tertiaires aux réactions précédentes, et il fut conduit à trouver de nouvelles bases qui, quoique présentant de l'analogie avec les amines, en diffèrent complétement par les caractères physiques. Ces nouveaux alcalis ne sont plus volatils sans décomposition, et forment sous ce rapport une sorte de lien entre les alcaloïdes artificiels et les alcaloïdes naturels, qui sont presque tous fixes. Nous donnerons quelques exemples :

$$\underbrace{AzH^4O}_{\substack{\text{Oxyde}\\\text{d'ammonium.}}} = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}AzO. \qquad \underbrace{AzH^4,Br}_{\substack{\text{Bromure}\\\text{d'ammonium.}}} = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,Br.$$

$$\underbrace{C^6H^9Az}_{\substack{\text{Triméthylamine.}}} + \underbrace{C^2H^3,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{méthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^8H^{12}Az,Br}_{\substack{\text{Bromure}\\\text{de tétraméthylammonium.}}} = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Az,Br.$$

Les quatre équivalents de l'oxyde d'ammonium peuvent être remplacés par des radicaux de groupes différents :

$$\underbrace{C^6H^9Az}_{\substack{\text{Triméthylamine.}}} + \underbrace{C^4H^5,Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{éthylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^{10}H^{14}AzBr}_{\substack{\text{Bromure}\\\text{de triméthyléthylammonium.}}} = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^{23}\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az,Br.$$

$$\underbrace{C^{16}H^{19}Az}_{\substack{\text{Méthyléthyl-}\\\text{amylamine.}}} + \underbrace{C^{10}H^{11}Br}_{\substack{\text{Éther}\\\text{amylbromhydrique.}}} = \underbrace{C^{26}H^{30}AzBr}_{\substack{\text{Bromure de méthyléthyl-}\\\text{diamylammonium.}}} = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^{10}H^{11}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}Az,Br.$$

Pour obtenir ces bases en liberté, il faut traiter les dissolutions de leurs bromures par l'oxyde d'argent.

En 1852, M. Berthelot a également produit des alcalis éthyliques en chauffant à la température de 400°, dans des tubes scellés à la lampe, de l'alcool avec du chlorhydrate ou de l'iodhydrate d'ammoniaque. Dans cette réaction il se forme aussi de l'éther et du gaz oléfiant.

En 1853, M. Cloez a obtenu du bromhydrate d'ammoniaque et un mélange de bromhydrates de bases différentes, en chauffant en vase clos, à une température de 100°, de la liqueur des Hollandais bromée avec dix fois son volume d'une solution alcoolique d'ammoniaque.

La réaction peut s'exprimer ainsi :

$$2(C^4H^4Br^2) + 5AzH^3 = 3(AzH^3BrH,) + C^8H^{10}Az^2,HBr.$$

La base $C^8H^{10}Az^2$ se dédouble, et, par la distillation à des températures différentes, on obtient trois bases nouvelles que M. Cloez a nommées :

Formyliaque	C^2H^3Az,
Acétyliaque	C^4H^5Az,
Propéniaque	C^6H^7Az.

Ce chimiste a également découvert une base oxygénée : la *cyanétholine* C^4H^5O,CyO, qu'il obtient par l'action du chlorure de cyanogène, $CyCl$, sur l'éthylate de soude, NaO,C^4H^5O. La réaction est exprimée par :

$$C^4\left(\begin{matrix}H^5\\Na\end{matrix}\right)O^2 + CyCl = NaCl + C^4\left(\begin{matrix}H^5\\Cy\end{matrix}\right)O^2 = C^6H^5AzO^2.$$

En 1858, M. Basset a obtenu une nouvelle base, l'*éthylène phénylamine*, $C^{16}H^9Az$. Elle résulte de la réaction de l'aniline sur la liqueur des Hollandais bromée; sa formation peut être représentée au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{12}H^7Az)}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{Bibromure d'éthylène.}} = \underbrace{C^{16}H^9Az,HBr}_{\text{Bromhydrate d'éthylène phénylamine.}} + \underbrace{C^{12}H^7Az,HBr}_{\text{Bromhydrate d'aniline.}}.$$

M. Hofmann a cru devoir doubler sa formule, en se fondant sur ce que les bromures d'éthyle et de méthyle exigent deux équivalents de ce corps pour se combiner avec lui; il la représente par :

$$C^{32}H^{18}Az^2,$$

et la considère comme une diammoniaque :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''^2\\(C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\} Az.$$

Il l'appelle, dans ce cas, *diéthylène diphényldiamine*.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et l'azote présentent entre eux une telle ressemblance, qu'il était à supposer que, dans les hydrogènes phosphoré PhH^3, arsénié AsH^3, et antimonié SbH^3, l'hydrogène serait

remplacé par des radicaux organiques, ou, ce qui revient au même, l'azote des ammoniaques éliminé par du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine.

M. P. Thenard put, en 1845, produire effectivement des composés de cette espèce en dirigeant un courant de chlorure d'éthyle sur du phosphure de calcium; il obtint des produits analogues par leur constitution à la triméthylamine et à la triéthylamine :

$$C^6H^9Ph = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Ph. \qquad C^{12}H^{15}Ph = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Ph.$$

En 1855, MM. Hofmann et Cahours formèrent des composés phosphorés basiques en faisant réagir le trichlorure de phosphore, $PhCl^3$, sur le zinc méthyle C^2H^3Zn, ou sur le zinc-éthyle C^4H^5Zn :

$$\underbrace{3(C^2H^3Zn)}_{\text{Zinc-méthyle.}} + PhCl^3 = 3ZnCl + \underbrace{C^6H^9Ph.}_{\text{Triphosphométhyline.}}$$

$$\underbrace{3(C^4H^5Zn)}_{\text{Zinc-éthyle.}} + PhCl^3 = 3ZnCl + \underbrace{C^{12}H^{15}Ph.}_{\text{Triphosphéthyline.}}$$

Ces nouvelles bases, en réagissant sur les bromures alcooliques, peuvent donner des oxydes analogues à l'oxyde d'ammonium. Ainsi ces chimistes ont obtenu le *tétraphosphométhylium*, $C^8H^{12}Ph$, et le *tétraphosphéthylium*, $C^{16}H^{20}$:

$$\text{Tétraphosphométhylium} \ldots\ldots\ldots \quad C^8H^{12}Ph = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Ph.$$

$$\text{Tétraphosphéthylium} \ldots\ldots\ldots \quad C^{16}H^{20} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Ph.$$

En traitant le zinc-méthyle et le zinc-éthyle par le trichlorure d'arsenic $AzCl^3$, ces chimistes ont obtenu l'arsènetriméthyle et l'arsènetriéthyle :

$$\underbrace{3(C^2H^3Zn)}_{\text{Zinc-méthyle.}} + AsCl^3 = 3ZnCl + \underbrace{C^6H^9As.}_{\text{Arsènetriméthyle.}}$$

$$\underbrace{3(C^4H^5Zn)}_{\text{Zinc-éthyle.}} + AsCl^3 = 3ZnCl + \underbrace{H^{12}H^{15}Az.}_{\text{Arsènetriéthyle.}}$$

Ces alcalis peuvent également, sous l'influence des iodures alcooliques, se transformer en *arsènetriméthylium*, $C^8H^{12}As$, et en *arsènetriéthylium*, $C^{12}H^{15}As$.

En faisant réagir du chlorure d'or ou du chlorure de platine sur la

dissolution alcoolique de l'une ou de l'autre de ces bases, M. Hofmann a obtenu une série de combinaisons nouvelles, qui peuvent rentrer dans la catégorie des bases aminées du genre tétréthylammonium, dans lesquelles un équivalent d'éthyle C^4H^5 est remplacé par un équivalent d'or ou de platine. Par exemple :

$$\text{Le } \textit{chlorure d'aurophosphéthylium} \quad \left.\begin{matrix} Au \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Ph,Cl.$$

$$\text{Le } \textit{chlorure de platinarsénéthylium} \quad \left.\begin{matrix} Pt \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} As,Cl.$$

Si, dans ces formules, l'arsenic ou le phosphore sont remplacés par de l'azote, et l'éthyle par de l'hydrogène, on trouve exactement la formule du chloroplatinate d'ammoniaque.

L'antimoine, allié au potassium, réagit sur l'iodure d'éthyle, et donne une base, le *stibéthyle*, $C^{12}H^{15}Sb$, que MM. Lœwig et Schweizer ont découverte en 1850 ; avec l'iodure de méthyle, il donne le *stibméthyle*, C^6H^9Sb, découvert par M. Landolt en 1857, et avec l'iodure d'amyle, le *stibdiamylé*, $(C^{10}H^{11})^2Sb$, et le *stibtriamyle*, $(C^{10}H^{11})^3Sb$, obtenus par M. Berlé en 1855.

Ces composés réagissent sur les iodures d'éthyle et de méthyle, et donnent du *stibéthylium*, $C^{16}H^{20}Sb$, et du *stibméthylium*, $C^8H^{12}Sb$:

$$C^{16}H^{20}Sb = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Sb. \qquad C^8H^{12} = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Sb.$$

Il existe encore une classe nombreuse de corps organiques contenant dans leurs molécules des métaux tels que le bismuth, le zinc, l'étain, le mercure, et qui, en s'oxydant, produisent de nouvelles bases organiques. Ces nouveaux corps résultent de la combinaison d'un corps simple avec un des radicaux alcooliques. Leur histoire devant être faite au chapitre des alcools, nous ne faisons que les mentionner. Le tableau suivant représente la constitution générale de ces corps intéressants :

$(Bi)^n(C^2H^3)^n$.	$(Pb)^n(C^2H^3)^n$.
$(Bi)^n(C^4H^5)^n$.	$(Pb)^n(C^4H^5)^n$.
$(Sb)^n(C^2H^3)^n$.	$(Hg)^n(C^2H^3)^n$.
$(Sb)^n(C^4H^5)^n$.	$(Hg)^n(C^4H^5)^n$.

On obtient ces composés par différentes méthodes, mais surtout en traitant l'iodure d'éthyle ou de méthyle par un alliage de potassium et du métal que l'on veut faire entrer dans la molécule organique. Il se forme

alors un iodure du radical composé qui se prête ensuite facilement à la préparation de tous les autres dérivés.

Pour compléter cet exposé rapide de l'histoire des bases artificielles, nous reproduisons ici un mémoire de M. Hofmann qui résume d'une manière précise l'état de nos connaissances sur ce sujet (1).

Les chimistes s'accordent à considérer la molécule *ammoniaque* comme une molécule composée, contenant une molécule d'azote et trois d'hydrogène; de ces trois molécules d'hydrogène, une, deux ou trois peuvent être remplacées par d'autres molécules simples ou composées. Cette circonstance seule suffirait pour élever le nombre des corps dérivant du type ammoniaque bien au-dessus de ceux que fournissent les autres classes de substances. Mais, l'expérience a prouvé que sous l'influence d'agents capables de déplacer plus ou moins d'hydrogène, deux, trois, quatre et même cinq molécules d'ammoniaque peuvent se réunir en molécules d'un ordre plus élevé, dans lesquelles deux, trois, douze et peut-être même quinze molécules d'hydrogène peuvent être remplacées par d'autres molécules. Les séries du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine (hydrogènes phosphoré, arsénié et antimonié), dont la constitution est exactement semblable à celle de l'ammoniaque, fournissent un nombre égal de dérivés qui ne peuvent pas être séparés du type ammoniaque dans cette étude générale. Sous certaines influences, l'ammoniaque peut s'associer avec les composés phosphorés, arséniés et antimoniés, de manière à former des molécules d'un ordre plus élevé, contenant simultanément de l'azote et du phosphore, de l'azote et de l'arsenic, et même trois ou quatre de ces éléments. Les dérivés de l'ammoniaque peuvent être divisés immédiatement en deux grands groupes :

A. Corps dans lesquels le caractère chimique de l'ammoniaque est conservé.

B. Corps dans lesquels le caractère chimique de l'ammoniaque a disparu.

La première classe A embrasse les bases organiques dont plusieurs sont élaborées dans les animaux ou dans les plantes (alcaloïdes animaux ou végétaux), tandis que le plus grand nombre sont produites dans le laboratoire (alcaloïdes artificiels). Cette classe, souvent désignée sous le nom général d'*amines*, peut être divisée en *monamines*, *diamines*, *triamines*, *tétramines*, etc., suivant que ces composés dérivent d'une, deux, trois ou quatre molécules d'ammoniaque.

La deuxième classe B se compose de substances neutres produites presque toutes par des procédés artificiels; peu se trouvent dans l'organisation animale ou végétale; elles sont désignées sous la dénomina-

(1) *On Ammonia and its Derivatives, a Discourse delivered to the members of the Chemical Society of London*, by professor Hofmann.

La notation atomique et la nomenclature de M. Hofmann ont été conservées.

tion générale d'*amides*, et peuvent être également subdivisées en *monamides, diamides, triamides, tétramides*, etc.

A. AMINES.	B. AMIDES.
a. *Monamines.*	a. *Monamides.*
b. *Diamines.*	b. *Diamides.*
c. *Triamines.*	c. *Triamides.*
d. *Tétramines.*	d. *Tétramides.*

A. — AMINES.

A. — MONAMINES.

Par le mot *monamines*, nous désignons une classe très nombreuse de corps dérivés d'une molécule d'ammoniaque; corps dans lesquels le caractère basique de cette substance est conservé. Plusieurs de ces corps se trouvent dans la nature, mais la plupart sont obtenus par des procédés artificiels dont quelques-uns sont d'une application très-générale, et permettent d'obtenir un nombre presque illimité de ces substances.

Les monamines peuvent être classées en trois subdivisions, suivant le nombre d'équivalents d'hydrogène qui sont déplacés dans la molécule ammoniaque. Nous distinguons : α. *monamines primaires*, dérivées d'une molécule d'ammoniaque par la substitution d'un radical à un équivalent d'hydrogène; β. *monamines secondaires*, où deux équivalents de radicaux se substituent à deux équivalents d'hydrogène; γ. *monamines tertiaires*, où les trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par trois équivalents de radicaux. Ces trois subdivisions peuvent être exprimées par ces formules générales :

α. Monamines primaires. β. Monamines secondaires. γ. Monamines tertiaires.

$$\left.\begin{matrix}A\\H\\H\end{matrix}\right\}\text{Az.} \qquad \left.\begin{matrix}A\\B\\H\end{matrix}\right\}\text{Az.} \qquad \left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\}\text{Az,}$$

Tous les termes appartenant à ces trois groupes sont de vraies ammoniaques. Ils se combinent avec les hydracides et avec les oxacides hydratés, sans élimination d'eau, formant ainsi des composés salins qui sont généralement d'un caractère bien défini. Leurs chlorhydrates produisent avec les chlorures de platine, d'or, de mercure, etc., une série de sels doubles qui ont été étudiés dans le but de connaître la nature de la partie organique. Presque toutes les monamines sont volatiles, leur point d'ébullition étant plus ou moins élevé, suivant le nombre d'équivalents d'hydrogène déplacés et suivant la nature des molécules composées à l'aide desquelles la substitution a eu lieu.

Presque tous ces corps sont caractérisés par une odeur particulière,

ressemblant souvent à celle de l'ammoniaque, mais aussi considérablement modifiée suivant le degré et la nature de la substitution. Par leur contact avec l'eau, ils donnent la réaction alcaline de l'ammoniaque; cependant elle est considérablement diminuée dans quelques-uns et entièrement perdue dans d'autres.

Les exemples suivants représentent quelques-uns des corps les plus intéressants des trois classes de monamines.

a. Monamines primaires.

Méthylamine	C^2H^5Az	=	C^2H^3, H, H	Az.
Éthylamine	C^4H^7Az	=	C^4H^5, H, H	Az.
Amylamine	$C^{10}H^{13}Az$	=	$C^{10}H^{11}$, H, H	Az.
Allylamine	C^6A^7Az	=	C^6H^5, H, H	Az.
Phénylamine (aniline)	$C^{12}H^7Az$	=	$C^{12}H^5$, H, H	Az.
Chlorophénylamine	$C^{12}H^6ClAz$	=	$C^{12}(H^4Cl)$, H, H	Az.
Dichlorophénylamine	$C^{12}H^5Cl^2Az$	=	$C^{12}(H^3Cl^2)$, H, H	Az
Nitrophénylamine	$C^{12}H^6Az^2O^4$	=	$C^{12}(H^4AzO^4)$, H, H	Az.
Tolylamine (toluidine)	$C^{14}H^9Az$	=	$C^{14}H^7$, H, H	Az.
Naphtylamine	$C^{20}H^9Az$	=	$C^{20}H^7$, H, H	Az.

Un coup d'œil jeté sur ce tableau montre que ce sont des molécules hydrocarbonées qui déplacent l'hydrogène de l'ammoniaque; il ne s'y trouve presque exclusivement que des radicaux d'alcools bien établis, les uns gras, les autres aromatiques. L'hydrogène de ces radicaux peut être en partie remplacé par du chlore, du brôme, de l'iode, ou par les éléments de l'acide hypoazotique, comme dans la chlorophénylamine, la

la dichlorophénylamine et la nitrophénylamine. Le caractère basique de ces produits de substitution secondaire est toujours considérablement affaibli : la chlorophénylamine est une base bien plus faible que la phénylamine; les sels de dichlorophénylamine sont décomposables par l'eau, et la trichlorophénylamine

$$C^{12}H^4Cl^3Az = \left.\begin{matrix} C^{12}(H^2Cl^3) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

ne peut plus se combiner avec les acides. De même, la nitrophénylamine est bien plus faible que la phénylamine, et la dinitrophénylamine

$$C^{12}H^5Az^3O^8 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^3(AzO^4)^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

est un corps tout à fait neutre.

Dans quelques monamines, les molécules substituantes sont oxygénées. Les composés suivants peuvent être cités comme exemples :

Glycocine (glycocolle, acide acétamique).. $C^4H^5AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Alahine (acide propionamique)..... $C^6H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^6H^5O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Leucine (acide capronamique) ..... $C^{12}H^{13}AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{11}O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Acide benzamique..... $C^{14}H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Acide anisamique ..... $C^{16}H^9AzO^6 = \left.\begin{matrix} C^{16}H^7O^6 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Dans ces monamines primaires les caractères basiques sont très peu développés. En effet, ces corps sont intermédiaires entre les acides et les bases; la nature basique de plusieurs d'entre eux, tels que les acides benzamique et anisique, n'a été reconnue que depuis peu.

c. *Monamines secondaires.*

Diméthylamine..... ..... $C^4H^7Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Diéthylamine..... ..... . $C^8H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Diamylamine..... $C^{20}H^{23}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} Az$

Cyanéthylamine..... $C^{6}H^{6}Az^{2} = \left.\begin{matrix} C^{2}Az \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Éthylphénylamine..... $C^{16}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ C^{12}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Cétylphénylamine..... $C^{44}H^{39}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{32}H^{33} \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Éthyltolylamine..... $C^{18}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ C^{14}H^{7} \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Le groupe des monamines secondaires comprend plusieurs corps dont la constitution n'est pas aussi connue que celle des composés indiqués dans le tableau précédent. Par une méthode qui sera mieux discutée plus loin, il a été démontré expérimentalement que la *pipéridine* est une monamine secondaire; mais nous ne connaissons pas la nature des radicaux qui sont substitués aux deux équivalents d'hydrogène. Nous ne savons pas même si ces deux équivalents sont remplacés par deux radicaux monoatomiques ou par une molécule biatomique. La dernière opinion est la plus simple; nous supposerons donc dans la pipéridine un radical diatomique $C^{10}H^{10}$(*pipéryle*); et jusqu'à ce que des recherches plus complètes aient jeté une lumière nouvelle sur cette substance, nous adopterons la formule :

Pipéridine (pipérylamine)..... $C^{10}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} (C^{10}H^{10})'' \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Une remarque analogue s'applique à la conine :

Conine (conylamine)..... $C^{16}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} (C^{16}H^{14})'' \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Ici, encore, la nature de la molécule complexe qui remplace deux équivalents d'hydrogène n'est pas établie, la supposition d'une molécule diatomique $C^{16}H^{14}$ n'est pas appuyée par l'analogie. Nous supposons plutôt la présence de deux équivalents d'une substance monoatomique $C^{8}H^{9}$, peut-être le butyryle; car il est bien reconnu que, sous l'influence des agents oxydants, la conine est immédiatement convertie en acide butyrique. D'autres expériences sont nécessaires pour établir la constitution

de ces bases tant qu'elles nous feront défaut; elle est peut-être mieux représentée par les formules suivantes, qui n'établissent aucune hypothèse :

$$\text{Pipéridine} \ldots\ldots\ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^{10-x}\,H^{10-y} \\ C^{x}\quad H^{y} \\ \qquad\quad H \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

$$\text{Conine} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^{16-x}\,H^{14-y} \\ C^{x}\quad H^{y} \\ \qquad\quad H \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

γ. *Monamines tertiaires.*

Ce groupe est largement représenté, car il embrasse non-seulement un nombre considérable de bases artificielles, mais encore beaucoup d'alcalis végétaux. Les corps suivants sont tous artificiels :

$$\text{Triméthylamine} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots C^6\,H^9\,Az = \left.\begin{matrix} C^2\,H^3 \\ C^2\,H^3 \\ C^2\,H^3 \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

$$\text{Triéthylamine} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots C^{12}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

$$\text{Triamylamine} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots C^{30}H^{33}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

$$\text{Méthyléthylamylamine} \ldots\ldots\ldots C^{16}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^2\,H^3 \\ C^4\,H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

$$\text{Cyandiéthylamine} \ldots\ldots\ldots\ldots C^{10}H^{10}Az^2 = \left.\begin{matrix} C^2\,Az \\ C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

$$\text{Méthyléthylphénylamine} \ldots\ldots\ldots C^{18}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^2\,H^3 \\ C^4\,H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

$$\text{Dicétylphénylamine} \ldots\ldots\ldots\ldots C^{76}H^{71}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

$$\text{Dicétyltolylamine} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots C^{22}H^{17}Az = \left.\begin{matrix} C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^{14}H^7 \end{matrix}\right\} \text{Az.}$$

Il existe une série de bases intimement liées à celles qui viennent d'être citées, et dont le caractère de monamines tertiaires reste bien établi, quoique, sous d'autres rapports, leur constitution reste douteuse.

La pipéridine et la conine ont été placées dans les monamines secondaires; si l'équivalent d'hydrogène de ces bases est remplacé par des

radicaux, nous arrivons à des monamines dont le caractère tertiaire ne peut être mis en doute, quelque imparfaite que soit notre connaissance des radicaux substituants :

Éthylpipéridine (éthylpipérylamine)..... $C^{14}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ (C^{10}H^{10})'' \end{matrix}\right\}$ Az.

Méthylconine (méthylconylamine)..... $C^{18}H^{17}Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ (C^{16}H^{14})'' \end{matrix}\right\}$ Az.

Un nombre considérable de bases séparées des produits de la distillation de la houille, des matières animales et des substances azotées en général, doivent être mentionnées ici. Toutes ces bases sont dérivées d'une molécule d'ammoniaque, les trois équivalents d'hydrogène sont remplacés; mais jusqu'à présent nous n'avons aucun fait pour nous éclairer sur l'arrangement du carbone et de l'hydrogène dans les radicaux substituants :

Pyridine... $C^{10}H^5Az = (C^{10}H^5)''',Az.$
Picoline.... $C^{12}H^7Az = (C^{12}H^7)''',Az.$
Lutidine... $C^{14}H^9Az = (C^{14}H^9)''',Az.$
Leucoline .. $C^{18}A^7Az = (C^{18}H^7)''',Az.$
Lépidine... $C^{20}H^9Az = (C^{20}H^9)''',Az.$

Ces formules expliquent la fréquente apparition des dérivés isomorphes de l'ammoniaque. La phénylamine et la picoline sont isomorphes comme le sont la naphtylamine et la lépidine. Mais combien la constitution de ces corps est différente ?

Phénylamine..... $\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az = $C^{12}H^7Az = (C^{12}H^7)'''$ } Az. Picoline.

Naphtylamine..... $\left.\begin{matrix} C^{20}H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az = $C^{20}H^9Az = (C^{20}H^9)'''$ } Az. Lépidine.

La phénylamine et la naphtylamine sont des monamines primaires bien définies, tandis que la picoline et la lépidine appartiennent aux monamines tertiaires, quel que puisse être l'arrangement moléculaire de $C^{12}H^7$ ou de $C^{20}H^9$; que chacun de ces groupes hydrocarburés représente une molécule triatomique, ou une molécule diatomique unie à 1, 2 ou 3 molécules monoatomiques, nous savons toujours que leur somme est équivalente à 3 équivalents d'hydrogène.

Nous avons encore à classer parmi les monamines tertiaires le groupe des bases sulfurées artificielles, dont la thialdine peut être considérée comme le type :

Thialdine..... $C^{12}H^{13}AzS^4 = (C^{12}H^{13}S^4)''',Az.$

Enfin, dans la même classe se rencontrent un certain nombre d'alca-

loïdes végétaux, parmi lesquels la nicotine, la morphine et la codéine tiennent la première place :

Nicotine.....	$C^{10}H^7\,Az$	$= (C^{10}H^7)''',Az.$
Morphine.....	$C^{34}H^{19}AzO^6$	$= (C^{34}H^{19}O^6)''',Az.$
Codéine.....	$C^{36}H^{21}AzO^6$	$= (C^{36}H^{21}O^6)''',Az.$

Il a été déjà démontré que, sous l'influence des radicaux polyatomiques, plusieurs molécules d'ammoniaque peuvent s'associer, de manière à former des dérivés ammoniacaux d'un ordre plus élevé. Ils sont souvent désignés sous le nom de *polyammoniaques*, qu'on subdivise ensuite en polyamines et polyamides, suivant le caractère chimique de ces nouveaux composés.

On peut tout de suite établir que le groupe des polyamines est limité, quand on le compare à la classe nombreuse des monamines. Les polyamines connues jusqu'à présent sont, à très peu d'exceptions près, des diamines.

B. — DIAMINES.

Le type hypothétique de ce groupe est l'ammoniaque répétée deux fois :

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 ;$$

et, comme dans les monamines, nous pouvons distinguer trois classes :

Diamines primaires.	Diamines secondaires.	Diamines tertiaires.
$\left.\begin{matrix} A^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$	$\left.\begin{matrix} A^2 \\ B^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az.$	$\left.\begin{matrix} A^2 \\ B^2 \\ C^2 \end{matrix}\right\} Az.$

Mais il est évident que ce groupe embrasse plusieurs autres classes. Ainsi, nous concevons l'existence de composés intermédiaires :

$$\left.\begin{matrix} A^2 \\ B \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 \text{ et } \left.\begin{matrix} A^2 \\ B^2 \\ CH \end{matrix}\right\} Az.$$

Le nombre et la nature des radicaux, qui se substituent, suggèrent l'idée de subdivisions additionnelles, parce que nous pouvons supposer, dans la formation des diamines, des molécules substituantes monoatomiques, biatomiques, triatomiques et même tétratomiques. Enfin une large ligne de démarcation apparaît dans le caractère chimique de ces corps; car, tandis que le pouvoir saturant de quelques-uns augmente avec le nombre de molécules ammoniacales qui sont réunies (quelques diamines se combinant avec 2 équivalents d'acide), nous trouvons que la majorité imite la manière d'être des monamines dans ses relations avec les acides. Il est évident que la question de savoir si une diamine est capable de s'unir

avec un ou deux équivalents d'acide doit être entièrement liée à la constitution moléculaire de ce système basique. Jusqu'à présent la nature de cette liaison reste inconnue, et nous sommes surpris de trouver cette différence de pouvoir saturant dans des composés diatomiques qui, sous tous les autres rapports, montrent une très grande analogie.

Le groupe le plus intéressant des diamines est fourni par les corps désignés généralement sous le nom d'*urées*, et dont l'urée est le prototype par excellence. Il est peu de corps dont la constitution ait donné lieu à une si grande divergence d'opinions que celle de l'urée. Pour nous, l'urée nous apparaît comme une diamide produite par la substitution du radical diatomique, le *carbonyle* $(C^2O^2)''$, à 2 équivalents d'hydrogène dans la double molécule d'ammoniaque. La formation, le caractère chimique et les produits de décomposition de l'urée sont en parfaite conformité avec cette idée.

Voici les formules des urées les plus intéressantes :

Urée.....	$C^2H^4Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Éthylurée.....	$C^6H^8Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^4H^5H\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Allylurée.....	$C^8H^8Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^6H^5H\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Sulphallylurée (thiosinnamine).....	$C^8H^8Az^2S^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\C^6H^5H\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Phénylurée.....	$C^{14}H^8Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^{12}H^5H\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Sulfophénylurée.....	$C^{14}H^8Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\C^{12}H^5H\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Diéthylurée.....	$C^{10}H^{12}Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^4H^5H\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Diallylurée (sinapoline)..	$C^{14}H^{12}Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Diphénylurée (flavine)....	$C^{26}H^{12}Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.
Éthylallylurée	$C^{12}H^{12}Az^2O^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^4H^5,C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right\}$	Az^2.

Sulphéthylallylurée..... $C^{12}H^{12}Az^2S^2 = \left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\ C^4H^5,C^6H^5\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$

Éthylpipérylurée..... $C^{16}H^{16}Az^2O^2 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ C^4H^5,H\\ (C^{10}H^{10})''\end{matrix}\right\} Az^2.$

Ces formules montrent que, dans la formation des urées, 2, 3, 4 et 5 équivalents de l'hydrogène de la double molécule d'ammoniaque sont remplacés par des molécules composées, et nous verrons plus tard qu'il est même possible de produire des urées dans lesquelles il ne peut exister d'hydrogène non remplacé. Les molécules substituantes sont les mêmes que celles qui concourent à la transformation de l'ammoniaque en monamine. Toutes les urées sont saturées par un équivalent d'acide, à l'exception de la diphénylurée, qui en exige deux. Une classe de diamines moins nombreuse, quoique bien définie, se trouve dans les dérivés de la phénylamine et de ses homologues.

Les formules suivantes indiquent la diversité de constitution de ces corps qui sont produits par une grande variété de réactions :

Cyandiphényldiamine (mélaniline)..... $C^{26}H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix}(C^2Az)H\\ (C^{12}H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$

Cyantriphényldiamine..... $C^{38}H^{17}Az^3 = \left.\begin{matrix}(C^2Az)H\\ (C^{12}H^5)^2\\ (C^{12}H)H^5\end{matrix}\right\} Az^2.$

Diéthylènediphényldiamine..... $C^{32}H^{18}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)''^2\\ (C^{12}H^5)^2\\ (C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\} Az^2.$

Formyldiphényldiamine..... $C^{26}H^{12}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H)'''\\ (C^{12}H^5)^2\\ H\end{matrix}\right\} Az^2.$

Toutes ces diamines sont neutralisées par un équivalent d'acide, à l'exception de la diphényldiamine, qui en exige deux.

La constitution de la classe des diamines, dont les termes les plus remarquables sont l'azophénylamine (semi-benzidam), la nitrazophénylamine et l'azonaphtylamine (semi-naphtalidam), est moins nette que celle des urées et des dérivés du phényle. Ces bases contiennent probablement des radicaux diamiques qui, dans la série des alcools aromatiques correspondent aux hydrocarbures, éthylène, propylène, etc., des alcools ordinaires; ces radicaux ont encore quelque chose d'incertain :

Azophénylamine..... $C^{12}H^8Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^{12}H^4)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} A^2.$

Nitrazophénylamine..... $C^{12}H^7Az^3O^4 = \left.\begin{matrix}(C^{12}[H^3AzO^4])''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$

Azonaphtylamine ..... $C^{20}H^{10}Az^2 = \left.\begin{matrix}C^{20}H^6\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\} Az^2.$

La constitution de ces corps exige des recherches ultérieures pour être mieux établie. Il est utile de remarquer que des deux bases, l'azophénylamine et l'azonaphtylamine, produites par des réactions parfaitement analogues, la première a besoin d'un équivalent d'acide pour être neutralisée, tandis qu'il en faut deux pour la seconde. Les théories concernant l'amarine, l'acétonine et l'acédiamine (diamines qu'un équivalent d'acide neutralise), ne sont pas mieux établies. Dans l'amarine nous supposons, avec une grande probabilité, l'existence d'un radical diatomique $C^{14}H^6$ (*stilbyle*) :

Amarine..... $C^{42}H^{18}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^{14}H^6)''\\(C^{14}H^6)''\\(C^{14}H^6)''\end{matrix}\right\} Az^2$. Tristilbyldiamine.

L'acétonine contient probablement du méthyle et du vinyle :

Acétonine..... $C^{18}H^{18}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3\\(C^4H^3)^3\end{matrix}\right\} Az^2$. Triméthylrivinyldiamine.

Enfin, une molécule triatomique, analogue au radical de la glycérine, a été admise dans l'acédiamine :

Acédiamine... $C^4H^6Az^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3\\H^3\end{matrix}\right\} Az^2$.

Une grande incertitude règne encore sur la constitution d'une nombreuse classe de bases naturelles, qui contiennent 2 équivalents d'azote dans leurs molécules, telles que la quinine, la cinchonine, la brucine, la strychnine, etc. Par une méthode qui sera indiquée plus loin, les chimistes ont établi que ces substances ne contenaient pas d'hydrogène non remplacé ; quoique toutes les tentatives faites jusqu'à présent pour éliminer ou caractériser les molécules substituantes aient été infructueuses. Ces bases sont généralement considérées comme des diamines; mais cette opinion repose sur des preuves très-faibles, et il n'est pas de sujet lié à l'histoire des alcaloïdes, qui réclame encore autant de recherches. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous pouvons exprimer la formule empirique de chacun de ces corps, comme celles des monamines et des diamines :

Quinine..... $C^{40}H^{24}Az^2O^4 = (C^{40}H^{24}AzO^4)''',Az = (C^{40}H^{24}O^4)''''',Az^2$.
Cinchonine..... $C^{40}H^{24}Az^2O^2 = (C^{40}H^{24}AzO^2)''',Az = (C^{40}H^{24}O^2)''''',Az^2$.
Brucine..... $C^{46}H^{26}Az^2O^8 = (C^{46}H^{26}AzO^8)''',Az = (C^{46}H^{26}O^8)''''',Az^2$.
Strychnine..... $C^{42}H^{22}Az^2O^4 = (C^{42}H^{22}AzO^4)''',Az = (C^{42}H^{22}O^4)''''',Az^2$.

En considérant ces corps comme des monamines, il faut supposer que les éléments de substitution sont des molécules azotées; supposition justifiée par la fréquente substitution du cyanogène à l'hydrogène, du moins dans les bases artificielles. En admettant, au contraire, que ces bases soient des diamines, on est guidé par le fait que plusieurs de ces substances, telles que la quinine et la cinchonine, montrent à la fois le caractère monoatomique ou diatomique dans leurs combinaisons salines, en s'unissant soit avec un, soit avec 2 équivalents d'acide; et, en outre, sont décomposées par la chaleur, tandis qu'il est bien établi que les monamines sont volatiles sans décomposition. Cependant il est bon d'observer que les monamines artificielles dans lesquelles la substitution est effectuée par des molécules azotées sont également altérées sous l'influence de la chaleur.

D'un autre côté, plusieurs chimistes sont disposés à attribuer un caractère diamique à la nicotine, qui, dans les précédentes divisions, a été classée parmi les monamines tertiaires. Cette substance est volatile sans décomposition, sa molécule, exprimée par la formule $C^{10}H^8Az = (C^{10}H^{8'''})$, neutralise un équivalent d'acide. Mais la quantité représentée par cette formule correspond à 2 volumes de vapeur, tandis que l'ammoniaque et toutes les bases volatiles, dont les densités ont été l'objet de recherches nombreuses, représentent 4 volumes de vapeur. En supposant que la nicotine soit dans un semblable état de condensation et que la formule ait été doublée, elle représente une diamine :

Dinicotyldiamine..... $C^{20}H^{14}Az^2 = \left.\begin{matrix}(C^{10}H^7)'''\\(C^{10}H^7)'''\end{matrix}\right\} Az^2 =$ 4 vol. de vapeur.

formule qui est justifiée par l'élévation du point d'ébullition (250°) de ce composé.

C. — TRIAMINES.

Parmi les bases d'origine animale ou végétale, il s'en présente plusieurs qui contiennent 3 équivalents d'azote; mais comme leur constitution est entièrement inconnue, il n'existe aucun moyen de décider si ce sont des monamines, des diamines ou des triamines. La créatine, la créatinine et la chélidonine, suivant qu'elles dérivent de :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} Az. \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\} Az^2. \qquad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\} Az^3.$$

peuvent être représentées par les formules suivantes :

Créatine..... $C^8H^9Az^3O^4 = \left\{\begin{matrix}(C^8H^9Az^2O^4)''',Az\\(C^8H^9O^4)''''''',Az^3\end{matrix}\right\} = C^8H^9AzO^4)''''',Az^2.$

Créatinine..... $C^8H^7Az^3O^2 = \left\{\begin{matrix}(C^8H^7Az^2O^2)''',Az\\(C^8H^7O^2)''''''',Az^3\end{matrix}\right\} = C^8H^7AzO^2)''''',Az^2.$

Chélidonine... $C^{40}H^{20}Az^{3}O^{6} = \left\{\begin{matrix}(C^{40}H^{20}Az^{2}O^{6})''',Az\\(C^{40}H^{20}O^{6})''''',Az^{3}\end{matrix}\right\} = C^{40}H^{20}AzO^{6''''''},Az^{3}.$

Puisque l'existence du cyanogène comme molécule constituante de ces corps est douteuse, il est probable qu'il sera prouvé que ce sont des triamines.

Il n'y a seulement que deux bases artificielles dans lesquelles le caractère triamique soit distinctement caractérisé.

C'est la mélamine qui, à ce point de vue, peut être considérée comme de la tricyantriamine :

Mélamine.... $C^{6}H^{6}O^{6} = \left\{\begin{matrix}(C^{2}Az)^{3}\\H^{3}\\H^{3}\end{matrix}\right\} Az^{3}$. Tricyantriamine

et la cyanéthine, dont la constitution est encore douteuse, mais qui peut être envisagée comme formée d'un radical triatomique, l'allyle :

Cyanéthine. $C^{18}H^{15}Az^{3} = \left\{\begin{matrix}(C^{6}H^{5})'''\\(C^{6}H^{5})'''\\(C^{6}H^{5})'''\end{matrix}\right\} Az^{3}$. Triallyltriamine.

L'accumulation des molécules ammoniacales ne semble pas avoir atteint son dernier degré dans la formation des triamines. Avec le concours de circonstances favorables, quatre, cinq, et peut-être même un plus grand nombre d'équivalents d'ammoniaque semblent pouvoir s'unir en molécules complexes d'un ordre plus élevé. Nous sommes ainsi conduits à concevoir des *tétramines* et des *pentamines*.

Parmi les bases naturelles, il s'en trouve plusieurs qui, comme la théobromine et la caféine :

Théobromine..... $C^{14}H^{8}Az^{4}O^{4}$.
Caféine..... $C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4}$.

contiennent 4 équivalents d'azote. La constitution de ces corps est inconnue, mais des recherches ultérieures pourront les faire reconnaître pour des tétramines. La seule tétramine bien caractérisée a été découverte récemment dans la réaction de l'ammoniaque sur le glyoxal, et a été décrite sous le nom de *glycosine*. Elle contient probablement un radical tétratomique, le glycyle, $C^{4}H^{2}$:

Glycosine... $C^{12}H^{6}Az^{4} = \left\{\begin{matrix}(C^{4}H^{2})''''\\(C^{4}H^{2})''''\\(C^{4}H^{2})''''\end{matrix}\right\} Az^{4}$. Triglycyltétramine.

Les substances considérées jusqu'ici, quelque variée que soit leur constitution, sont toutes de vraies ammoniaques, dans lesquelles la molécule primitive peut être distinctement déterminée. Il faut examiner maintenant une grande classe de corps, qui, quoique unie avec

les ammoniaques, présente néanmoins une juxtaposition moléculaire différente.

En s'unissant avec des corps d'un type différent, la molécule ammoniaque forme de nouveaux composés dans lesquels le type ammoniacal disparaît. Dans ses combinaisons avec les corps du type eau ou du type salin, il est facile de reconnaître tous les caractères distinctifs de ces mêmes types. Combinée avec l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque perd son odeur, son alcalinité et sa volatilité; le composé ainsi produit présente tous les caractères d'un vrai corps salin; il a, par ses propriétés physiques et chimiques, une analogie si frappante avec les chlorures de potassium et de sodium, que les chimistes ont supposé qu'il contenait un métal hypothétique, l'*ammonium*. Le même changement se produit aussi, quoique d'une manière moins marquée, dans l'ammoniaque combinée avec des corps du type eau. S'il est vrai que la solution de l'ammoniaque dans l'eau conserve les traits caractéristiques du gaz ammoniac, que son odeur et sa volatilité ne soient pas diminuées, la réaction chimique de cette dissolution présente cependant de si nombreuses analogies avec les dissolutions d'hydrates de potasse et de soude, substances qui font partie du type eau, qu'il est presque impossible de ne pas croire à une constitution semblable de ces différents corps. Du reste, ce fut la croyance dans cette similarité de constitution, qui conduisit Berzelius à considérer la dissolution de l'ammoniaque dans l'eau comme une dissolution d'hydrate d'oxyde d'ammonium, semblable aux hydrates d'oxydes de potassium et de sodium qui constituent les dissolutions de potasse et de soude :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde de potassium.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde de sodium.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}H^4N\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde d'ammonium.}}$$

Les progrès de la science ont confirmé cette théorie d'une manière remarquable. Unie avec l'hydrate de protoxyde de platine, l'ammoniaque donne un alcali soluble, dans lequel l'odeur et la volatilité de l'ammoniaque ont disparu, et qui, dans presque toutes ses réactions, peut être confondu avec les oxydes des métaux alcalins. Beaucoup de corps semblables sont produits quand les dérivés basiques de l'ammoniaque, et plus spécialement ceux que nous avons classés comme des monamines tertiaires, s'unissent avec des corps du type eau.

L'éthylamine, la diéthylamine et la triéthylamine ont été classées précédemment dans les monamines primaires, secondaires et tertiaires; elles sont dérivées de l'ammoniaque par la substitution successive de 1, 2, 3 molécules d'éthyle à un nombre correspondant d'équivalents d'hydrogène :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Ammoniaque.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Éthylammoniaque.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Diéthylammoniaque.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Triéthylammoniaque.}}$$

Conformément à la théorie émise sur la dissolution de l'ammoniaque dans l'eau, les dissolutions aqueuses de ces composés peuvent être considérées comme des hydrates d'oxydes d'éthylammonium, de diéthylammonium et de triéthylammonium :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4Az\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde d'ammonium.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^4)H^3Az\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde d'éthylammonium.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^2H^2Az\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde de diéthylammonium.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^3HAz\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde de triéthylammonium.}}$$

Toutes ces dissolutions montrent les caractères généraux de l'ammoniaque dissoute; la présence de l'eau ne change pas sensiblement l'odeur et la volatilité des éthylamines. S'il peut exister des doutes sur l'opportunité de voir des corps d'un type essentiellement différent dans chacune de ces dissolutions, ces doutes ne sont plus admissibles dans le cas d'une classe remarquable de composés, produite par le remplacement du dernier équivalent d'hydrogène dans l'hydrate d'oxyde de triéthylammonium, et ses congénères.

Le composé

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^4Az\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

qui a été désigné comme un hydrate d'oxyde de *tétréthylammonium*, diffère également des oxydes d'ammonium, d'éthylammonium, de diéthylammonium et de triéthylammonium; l'odeur et la volatilité ont entièrement disparu, l'éthylamine a été convertie en un alcali puissant, réunissant d'une manière très remarquable les caractères des alcalis minéraux. L'oxyde de tétréthylammonium et ses congénères sont indubitablement des dérivés du type eau.

Dans le tableau suivant, se trouvent réunis quelques-uns des corps les plus remarquables de ce groupe, et dont la formation sera étudiée plus tard.

Dérivés basiques de l'ammoniaque construits sur le type eau.

Hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium...	$C^8H^{13}AzO^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^4Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$
Hydrate d'oxyde de tétréthylammonium.....	$C^{16}H^{21}AzO^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^4H^5)^4Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$
Hydrate d'oxyde de tétramylammonium.....	$C^{40}H^{45}AzO^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^{10}H^{11})^4Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$
Hydrate d'oxyde de tétraHylammonium.....	$C^{24}H^{21}AzO^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^6H^5)^4Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$
Hydrate d'oxyde de méthyltriéthylammonium.	$C^{14}H^{19}AzO^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2H^3)\ (C^4H^5)^3Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$
Hydrate d'oxyde de triméthylvinylammonium.	$C^{10}H^{13}AzO^2$	$= \left.\begin{matrix}(C^2H^3)^3(C^4H^3)\ Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de méthyldiéthylphénylammonium..... $C^{22}H^{19}AzO^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^3)\,(C^4H^5)^2Az\\(C^{12}H^5)\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de méthyléthylamylphénylammonium..... $C^{28}H^{25}AzO^2 = \left.\begin{matrix}(C^2H^3)\,(C^4H^5)^2Az\\(C^{10}H^{11})\,C^{12}H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Les membres de ce groupe peuvent être considérés comme dérivant des ammoniaques par la simple adjonction des radicaux alcooliques. Ne soyons donc pas surpris de rencontrer un nombre considérable de corps, dont la position dans ce système n'est pas douteuse, quoique leur constitution ne soit pas encore suffisamment connue.

La constitution de la pipérylamine et de la conylamine n'est pas définitivement établie; cependant il est reconnu que ces substances sont des monamines secondaires. Par la substitution de l'éthyle à leur hydrogène typique, ces deux bases se convertissent chacune en monamines tertiaires bien définies, l'éthylpipérylamine et l'éthylconylamine; enfin, par une nouvelle adjonction des éléments de l'alcool éthylique, elles arrivent à former deux congénères non équivoques de l'hydrate d'oxyde d'ammonium.

L'incertitude concernant la constitution de la pipérylamine et de la conylamine existe pour les dérivés de ces bases; et pour exclure toute hypothèse en représentant la constitution de ces dérivés, il faut introduire dans leurs formules l'expression adoptée pour les monamines secondaires :

Hydrate d'oxyde de diéthylpipérylammonium..... $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^2C^{10-x}H^{10-y}(C^xH^y)Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de diéthylconylammonium..... $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^2C^{16-x}H^{14-y}(C^xH^y)Az\\H\end{matrix}\right\}O^2$

La constitution des bases du goudron, la picoline et la leucoline, est encore moins certaine que celle de la pipéridine et de la conine. Dans l'état actuel de la science, elles doivent être considérées comme des monamines tertiaires. Elles peuvent aussi se convertir en composés construits sur le type eau, qui peuvent être représentés par ces formules :

Hydrate d'oxyde d'éthylpicolylammonium..... $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)\,(C^{12}H^7)'''Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde d'éthylleucolylammonium..... $\left.\begin{matrix}(C^4H^5)\,(C^{18}H^7)'''Az\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

dans lesquelles les termes $(C^{12}H^7)'''$ et $(C^{18}H^7)'''$ expriment simplement des quantités de carbone et d'hydrogène équivalentes à H^3, dont l'arrangement moléculaire reste à étudier.

Des remarques analogues s'appliquent aux dérivés de l'ammonium

produits par l'addition des radicaux alcooliques aux monamines tertiaires naturelles, telles que la morphine et la codéine :

Hydrate d'oxyde de méthylmorphylammonium..... $(C^2H^3)(C^{34}H^{19}O^6)'''Az \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O^2$.

Hydrate d'oxyde d'éthylcodéylammonium..... $(C^4H^5)(C^{36}H^{21}O^6)\ Az \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O^2$.

Les mêmes difficultés se rencontrent, lorsqu'on donne des formules aux dérivés éthyliques de la quinine, de la cinchonine, de la brucine, etc. Ces bases ne contiennent pas d'hydrogène remplaçable; mais, ignorant leur constitution, il n'est pas possible de constater maintenant si elles sont des monamines ou des diamines. Quand elles sont considérées comme des monamines, les formules de leurs dérivés éthyliques deviennent semblables à celles des composés précédents. Les formules des dérivés de la quinine et de la strychnine, par exemple, prennent dans ce cas la forme suivante :

Hydrate d'oxyde d'éthylquinylammonium ..... $(C^4H^5)(C^{40}H^{24}AzO^4Az \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O^2$.

Hydrate d'oxyde d'éthylstrychnylammonium ..... $(C^4H^5)\ C^{42}H^{22}AzO^4Az \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O^2$.

En considérant la quinine et la strychnine comme des diamines, et en essayant de ramener les formules de leurs dérivés au type eau, il est facile de supposer que des métaux composés, semblables à l'ammonium, peuvent être formés par l'association d'un équivalent d'hydrogène avec 1, 2, 3 molécules d'ammoniaque: de cette manière on arrive à des composés de monamine-ammonium (*ammonium par excellence*), de diamine-ammonium, de triamine-ammonium, etc., qui généralement peuvent être exprimés ainsi :

Dérivés construits sur le type chlorure de sodium.

Chlorure d'ammonium. $\left[\begin{matrix} B \\ A(C \\ D \end{matrix} \right\} Az) \Big] Cl$

Chlorure de diamine-ammonium. $\left[\begin{matrix} B \\ A(C \\ D \end{matrix} \right\} Az)^2 \Big] Cl$

Chlorure de triamine-ammonium. $\left[\begin{matrix} B \\ A(C \\ D \end{matrix} \right\} Az)^3 \Big] Cl.$

Dérivés construits sur le type eau.

Hydrate d'oxyde d'ammonium. $\left[\begin{matrix} B \\ A(C \\ D \end{matrix} \right\} Az) \Big] \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O^2$

Hydrate d'oxyde de diamine-ammonium. $\left[\begin{matrix} B \\ A(C \\ D \end{matrix} \right\} Az)^2 \Big] \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O^2$

Hydrate d'oxyde de triamine-ammonium. $\left[\begin{matrix} B \\ A(C \\ D \end{matrix} \right\} Az)^3 \Big] \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O^2.$

En d'autres termes, il faut supposer la possibilité de remplacer l'hydro-

gène dans l'ammonium par l'ammonium lui-même, ou par ses dérivés, hypothèse qui peut être démontrée par les formules suivantes :

Dérivés construits sur le type chlorure de sodium.

Chlorure d'ammonium. $\left[\begin{matrix}A\\B\\B\\D\end{matrix}\right\}Az\right]Cl$

Chlorure d'ammoni-ammonium. $\left[\begin{matrix}A\\B\\C\\[DEFGAz]\end{matrix}\right\}Az\right]Cl$

Chlorure de diammoni-ammonium. $\left[\begin{matrix}A\\B\\[CDEFAz]\\[GHIKAz]\end{matrix}\right\}Az\right]Cl.$

Dérivés construits sur le type eau.

Hydrate d'oxyde d'ammonium. $\left.\left[\begin{matrix}A\\B\\C\\D\end{matrix}\right\}Az\right]\Big\}O^2$ (H)

Hydrate d'oxyde d'ammoni-ammonium. $\left.\left[\begin{matrix}A\\B\\C\\[DEFGAz]\end{matrix}\right\}Az\right]\Big\}O^2$ (H)

Hydrate d'oxyde de diammoni-ammonium. $\left.\left[\begin{matrix}A\\B\\[CDEFAz]\\[GHIKAz]\end{matrix}\right\}Az\right]\Big\}O^2.$ (H)

Jusqu'à présent très peu de ces composés ont été obtenus. Les dérivés éthyliques de la quinine et de la strychnine, qui ont suggéré ces considérations, doivent être envisagés comme des diamines-ammonium, et peuvent être formulés de la manière suivante :

Hydrate d'oxyde d'éthylquinyldiamine-ammonium.. $\left.\begin{matrix}[(C^4H^5),(C^{40}H^{24}O^4)''''',Az^2)]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde d'éthylstrychnyldiamine-ammonium. $\left.\begin{matrix}[(C^4H^5),(C^{42}H^{22}O^4)''''',Az^2)]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Il existe fort peu de représentants de cette classe. Nous ne citerons comme exemples, que les dérivés méthyliques et éthyliques d'une diamine artificielle, dont la constitution est infiniment mieux connue que celle de la quinine et de la strychnine. Parmi les dérivés diammoniques de la phénylamine, une substance a été mentionnée comme une diéthyldiphényldiamine. Ce corps, qui sature 2 équivalents d'acide, absorbe les radicaux des alcools méthylique et éthylique, en se convertissant en nouveaux composés représentés par les formules :

Composé méthylique..... $\left.\begin{matrix}[(C^2H^3),(C^4H^4)^{2''}(C^{12}H^5)^2,Az^2)]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Composé éthylique..... $\left.\begin{matrix}[(C^4H^5),(C^4H^4)^{2''}(C^{12}H^5)^2,Az^2)]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Tous les dérivés *ammonium* des monamines ou des diamines, considérés jusqu'à présent, correspondent à une molécule d'eau : ils sont monohydriques. Mais nous savons que l'élaboration de la théorie des alcools polyatomiques a confirmé ce point; que l'entrée des radicaux polyatomiques dans un système moléculaire peut réunir 2, 3 molécules d'eau, exactement comme cela se passe pour 2, 3 molécules d'ammoniaque. Il

se forme ainsi une série de dérivés de l'eau, qui peuvent être désignés comme dihydriques, trihydriques ou polyhydriques. Parmi les substances construites sur le type chlorure de sodium, plusieurs présentent une semblable tendance d'accumulation.

L'hydrate d'oxyde d'ammonium et ses congénères étant des dérivés monohydriques de l'eau, et le chlorure d'ammonium correspondant à une molécule de sel, il est assez naturel de prévoir l'existence de composés d'ammonium dihydrique et trihydrique, et de sels d'ammonium correspondant à 2 ou 3 molécules de chlorure de sodium.

Nous arrivons ici à admettre des composés de diammonium ou de triammonium formulés comme il suit :

Dichlorure de diammonium.....	$[A^2(B^2C^2D^2,Az^2)]''$	Cl^2.
Trichlorure de diammonium.....	$[A^3(B^3C^3D^3,Az^3)]'''$	Cl^3.
Hydrate de dioxyde d'ammonium.....	$[A^2(B^2C^2D^2,Az^2)]H^2$	O^4.
Hydrate de trioxyde de triammonium.....	$[A^3(B^3C^3D^3,Az^3)]H^3$	O^6.

Pour concevoir l'existence de tels composés, il faut avouer que, dans ce cas, la théorie est un peu plus avancée que l'expérience; car, jusqu'à présent, il n'y a pas eu beaucoup d'essais tentés pour produire les combinaisons de ce groupe. Il a été dit précédemment que les chimistes n'étaient pas d'accord sur les formules de la nicotine; les uns considèrent cette base comme une monamine tertiaire, tandis que d'autres préfèrent la classer parmi les diamines tertiaires.

Ainsi que les autres diamines tertiaires, la nicotine s'assimile les éléments des alcools, et, selon qu'une formule monoatomique ou diatomique est adoptée, les dérivés éthyliques sont représentés de la manière suivante :

Hydrate d'oxyde d'éthylnicotylammonium.....	$[(C^4H^5)(C^{10}H^7)]''',AzH$	O^2.

ou bien :

Hydrate de bioxyde de diéthyldinicotyldiammonium..	$[(C^4H^5)^2(C^{10}H^7)^{2'''},Az^2]H^2$	O^4.

Il est très probable que les chimistes reconnaîtront comme étant des composés de diammonium, une série de substances formées par la substitution du gaz oléfiant et de ses homologues à l'hydrogène de l'ammoniaque. Sous l'influence du dibromure d'éthylène, l'ammoniaque se convertit en un mélange de plusieurs sels, auxquels l'analyse assigne cette composition :

C^2H^4AzBr,
C^4H^6AzBr,
C^6H^8AzBr.

La constitution de ces composés a été interprétée de différentes ma-

nières. Quelques chimistes admettent dans ces substances l'existence de radicaux monoatomiques C^2H, C^4H^3, C^6H^5, tandis que d'autres croient qu'ils contiennent des radicaux diatomiques C^2H^2, C^4H^4, C^6H^6. Ces théories sont exprimées dans les notations qui suivent :

$$\underbrace{[(C^2H)H^3Az]Br}_{\text{Bromure de formylammonium.}} = \underbrace{[(C^2H^2)''H^2Az]Br}_{\text{Bromure de méthylène-ammonium.}}.$$

$$\underbrace{[(C^4H^3)H^3Az]Br}_{\text{Bromure de vinylammonium.}} = \underbrace{[(C^4H^4)''H^2Az]Br}_{\text{Bromure d'éthylène-ammonium.}}.$$

$$\underbrace{[(C^6H^5)H^3Az]Br}_{\text{Bromure d'allylammonium.}} = \underbrace{[(C^6H^6)''H^2Az]Br}_{\text{Bromure de propylène-ammonium.}}.$$

D'après une troisième théorie, basée sur le caractère chimique de ces corps, et particulièrement sur le mode de formation, ils appartiendraient aux composés de diammonium, contenant 1, 2 ou 3 molécules d'éthylène diatomique à la place de 2, 4 ou 6 équivalents d'hydrogène. Dès lors, les formules qui leur ont été données subissent une légère correction, et deviennent les suivantes :

Bibromure d'éthylène diammonium.....	$[(C^4H^4)''H^6Az^2]''Br^2$.
Bibromure de diéthylène diammonium	$[(C^4H^4)^2''H^4Az^2]''Br^2$.
Bibromure de triéthylène diammonium....	$[(C^4H^4)^{3''}H^2Az^2]''Br^2$.

Il est évident que la découverte du dibromure de tétréthylène-diammonium $[(C^4H^4)^4''Az^2]''Br^2$ complétera cette liste ; alors les séries des composés diatomiques d'ammonium deviendront parfaitement analogues aux séries de corps monoatomiques, produits par la substitution du méthyle, de l'éthyle, etc., à l'hydrogène de l'ammonium.

D'autres recherches sont nécessaires pour décider laquelle de ces théories sera définitivement adoptée comme la représentation réelle de la constitution de ces corps remarquables. Dès à présent, il peut être constaté que ces substances ont une manière d'être tout à fait différente de celle que l'analogie aurait fait supposer; car, tandis que les sels monoatomiques d'ammonium ne peuvent être décomposés sans produire des corps appartenant à un autre type, abandonnant, comme ils le font, soit un hydrate d'oxyde d'ammonium (type eau), soit de l'eau et une monamine (type ammoniaque), il semblerait que dans les sels qui ont été étudiés, les bases peuvent être extraites sans changement de type. La manière d'être du chlorure d'éthylammonium fait espérer que le premier terme de la série sera considéré comme

$$[(C^2H^2)''H^2Az]Br, \text{ ou } [(C^4H^4)''H^6Az^2]''Br^2,$$

cédant, sous l'influence des oxydes, une monamine ou une diamine :

$$(C^2H^2)''H,Az, \text{ ou } (C^4H^4)''H^4,Az^2,$$

ou bien, si cela est possible, l'hydrate d'oxyde d'ammonium ou de diammonium :

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^2)''H^2]Az\\ H\end{matrix}\right\} O^2, \text{ ou } \left.\begin{matrix}[(C^4H^4)''H^6Az^2]\\ H^2\end{matrix}\right\} O^4.$$

Au lieu de cela, il se produit en réalité un composé volatil contenant :

$$[(C^2H^2)''H^2Az]O, \text{ ou } [(C^4H^4)''H^6Az^2]O^2,$$

dans lequel le type salin est évidemment conservé.

FORMATION DES BASES ORGANIQUES.

Rien de certain n'est connu sur la formation des bases naturelles. Il est évident que ces corps proviennent de l'ammoniaque, que l'on sait être la source des principes végétaux azotés. Mais il reste à apprendre quels sont les composés sous l'influence desquels l'ammoniaque se transforme en alcaloïdes végétaux.

SUBSTITUTION DIRECTE DES RADICAUX ORGANIQUES A L'HYDROGÈNE DE L'AMMONIAQUE.

La majorité des bases artificielles est formée par la substitution directe des radicaux organiques à l'hydrogène de l'ammoniaque. Jusqu'ici cette substitution a presque toujours été effectuée par l'action des bromures et des iodures de radicaux alcooliques. Suivant que 1, 2, 3 ou 4 molécules d'ammoniaque sont traitées par 1, 2, 3 ou 4 équivalents d'un éther iodhydrique, il en résulte l'iodhydrate d'une monamine primaire, secondaire ou tertiaire, semblable à l'ammoniaque, ou enfin l'iodure d'un ammonium substitué.

Les équations suivantes, dans lesquelles n indique un même nombre, représentent ces réactions :

$$\begin{aligned}
H^3Az + C^nH^{(n+1)}I &= (C^nH^{(n+1)})H^2,Az,HI\\
2H^3Az + 2C^nH^{(n+1)}I &= (C^nH^{(n+1)})^2H,Az,HI + H^4AzI.\\
3H^3Az + 3C^nH^{(n+1)}I &= (C^nH^{(n+1)})^3,Az,HI + 2H^4AzI.\\
4H^3Az + 4C^nH^{(n+1)}I &= (C^nH^{(n+1)})^4,Az,I + 3H^4AzI.
\end{aligned}$$

Ces différents composés sont presque toujours produits simultanément, mais nullement en quantités égales. En soumettant l'ammoniaque à l'action de l'iodure de méthyle, les iodures d'ammonium, de méthylammonium, de diméthylammonium, de triméthylammonium et de tétraméthylammonium sont formés en même temps, mais le dernier et le premier terme de cette série sont obtenus en très grand excès. Dans la réaction de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle, la substitution se fait plus graduellement; de sorte qu'il existe moins de difficultés pour isoler les divers corps de cette série. L'action de l'iodure d'éthyle

sur l'ammoniaque produit invariablement une quantité d'iodhydrate d'éthylamine, quoique des produits plus élevés, et spécialement la diéthylamine, se trouvent toujours en quantité très appréciable.

L'éthylamine, séparée de l'iodhydrate par la potasse, traitée ensuite par l'iodure d'éthyle, donne surtout de l'iodhydrate de diéthylamine ; la base, séparée de ce dernier corps, produit, avec de l'iodure d'éthyle, de l'iodhydrate de triéthylamine. Enfin la triéthylamine s'unit directement avec l'iodure d'éthyle, pour former de l'iodure de tétréthylammonium :

$$\begin{aligned}
H^3Az &+ C^4H^5I = (C^4H^5)H^2,Az,HI.\\
(C^4H^5)H^2,Az &+ C^4H^5I = (C^4H^5)^2H,Az,HI.\\
(C^4H^5)H^2,Az &+ C^4H^5I = (C^4H^5)^3,Az,HI.\\
(C^4H^5)^3,Az &+ C^4H^5I = (C^4H^5)^4,Az,I.
\end{aligned}$$

En ne ménageant ni le temps, ni l'iodure alcoolique, le dernier composé iodé de la série est obtenu pur assez facilement. Le composé tétrammonium produit, il n'existe plus de difficultés pour préparer la triamine. Au moyen de l'oxyde d'argent, l'iodure est converti en hydrate d'oxyde de tétrammonium, la distillation fournit la triamine : l'alcool ou les éléments de l'alcool ayant été éliminés. De la même manière, l'hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium se dédouble en triméthylamine et en alcool méthylique, tandis que les termes correspondants de la série éthylique fournissent, conjointement avec la triéthylamine, de l'eau et du gaz oléfiant :

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^3)^4Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\ C^2H^3\\ C^2H^3\end{matrix}\right\} Az + \ldots\ldots \left.\begin{matrix}C^2H^3\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$$

$$\left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^4Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^5\\ C^4H^5\end{matrix}\right\} Az + C^4H^4 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$$

En considérant le nombre des alcools actuellement connus, et en se rappelant en outre que les équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque et de l'ammonium peuvent ne pas être remplacés par les mêmes radicaux, il est facile de concevoir la variété extraordinaire des composés basiques que fournit l'application de cette méthode.

Le remplacement successif de l'hydrogène de l'ammoniaque au moyen des iodures alcooliques, tout en permettant d'obtenir un nombre presque illimité de nouveaux composés, procure en même temps une méthode d'une grande valeur pour étudier la constitution des alcaloïdes naturels ou artificiels. En supposant que la composition d'une base organique ait été soigneusement précisée par une analyse élémentaire; que son équivalent ait été déterminé par l'étude de ses sels, particulièrement celle des sels doubles qu'elle peut former avec des chlorures de

platine ou d'or; supposant, enfin, la formule de cette substance bien établie, il reste toujours un doute sur sa constitution moléculaire. La base soumise à l'examen est traitée par de l'iodure de méthyle ou d'éthyle; son degré de substitution est établi par le nombre d'équivalents de méthyle ou d'éthyle qu'elle peut fixer : cette réaction indique si c'est une monamine primaire, secondaire, tertiaire, ou un composé correspondant à l'hydrate d'oxyde d'ammonium. Une monamine primaire ainsi traitée absorbera 3 équivalents de méthyle, une secondaire 2 équivalents, une tertiaire 1 équivalent; une base correspondant à l'hydrate d'oxyde d'ammonium ne subit aucune modification sous l'influence de ces agents.

Cette méthode a déjà fourni d'importants éclaircissements relatifs à la constitution d'une grande quantité de bases : en effet, la classification qui a été essayée dans les divisions précédentes est presque exclusivement basée sur les réactions de ces bases avec les iodures alcooliques.

Parmi les dérivés ammoniacaux qui existent dans la saumure des harengs salés, il y en a un auquel l'analyse donne la formule C^6H^9Az. Le chimiste qui, le premier, a observé cette substance, l'a considérée naturellement comme la monamine primaire correspondant à l'alcool propylique, comme de la propylamine :

$$C^6H^9Az = \left.\begin{matrix} C^6H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Cependant, en la traitant par l'iodure de méthyle, il fut constaté que cette base ne peut pas absorber plus d'un équivalent de méthyle, étant immédiatement convertie en un composé correspondant à l'hydrate d'oxyde d'ammonium. Cette réaction indique indubitablement le caractère d'une monamine tertiaire qui fut tout de suite reconnue comme de la triméthylamine :

$$C^6H^9Az = \left.\begin{matrix} C^6H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Az.$$

De la réaction de la chaux sodée sur le composé formé par l'aldéhyde et le bisulfate d'ammoniaque, il résulte une base volatile, C^4H^7Az, qui, pendant longtemps, a été prise pour de l'éthylamine. Par un mode de procédé identique, il a été reconnu que c'était une diméthylamine :

$$C^4H^7Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Les réactions de la phénylamine et de ses congénères sur l'iodure d'éthyle les ont fait classer parmi les monamines primaires; celles de la leucoline et des autres bases analogues les placent parmi les monamines

tertiaires; de même, les bases des séries de la pyridine et de la thialdine ont été reconnues comme des monamines tertiaires.

Appliquée aux bases naturelles, cette méthode a été féconde en résultats. La conine a été classée parmi les monamines secondaires, la codéine et la morphine parmi les monamines tertiaires. La nicotine est, comme il a été dit, soit une monamine tertiaire, soit une diamine tertiaire, et la même remarque peut être appliquée à la quinine, à la cinchonine, à la quinidine, à la brucine et à la strychnine.

L'action des iodures et des bromures des radicaux alcooliques sur les bases, en fixant de la manière la plus satisfaisante leur degré de substitution, a été tout à fait inutile pour nous révéler la nature des molécules substituantes.

L'analyse et la détermination de l'équivalent de la conine conduisent à la formule $C^{16}H^{15}Az$. En la traitant par l'iodure d'éthyle, il a été reconnu que cette base fixe 2 équivalents d'éthyle, et se convertit en un composé correspondant à l'hydrate d'oxyde d'ammonium. Cette expérience suffit pour caractériser la conine comme une monamine secondaire :

$$\left.\begin{matrix}(C^{16}H^{14})''\\ H\end{matrix}\right\} Az,$$

mais elle ne nous fait pas connaître la nature des radicaux qui ont été substitués aux 2 équivalents d'hydrogène; ces 2 équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par une molécule diatomique $C^{16}H^{14}$, ou par 2 molécules monoatomiques C^8H^7, ou, d'une manière plus générale, par 2 molécules monoatomiques C^{16}—$^xH^{14}$—^{y} et C^xH^y.

Beaucoup d'expériences ont été tentées dans le but d'éliminer les radicaux des bases sous une forme reconnaissable. Jusqu'à présent ces expériences n'ont réussi qu'en partie. La distillation d'une base du type ammonium produit la triamine correspondante et la séparation d'un alcool ou de ses dérivés. La tentative essayée pour séparer les radicaux des monamines a été moins heureuse. La seule réaction qui mérite d'être notée est celle du traitement des bases par l'acide azoteux : l'azote des deux composés est éliminé, et le radical se sépare sous forme d'oxyde.

Sous l'influence de l'acide azoteux, la phénylamine se dédouble en alcool phénique et en azote :

$$\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\} Az + AzO^3 = HO + 2Az + \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$$

Cependant la réaction ne fournit pas la quantité d'alcool phénique indiquée par la théorie; une grande quantité de cette substance est convertie en alcool nitrophénique et en produits résineux par l'action continue de l'acide azoteux.

De même, la tolylamine produit presque toujours de l'alcool nitro-

crésylique. L'éthylamine et l'amylamine sont converties en azotites d'éthyle et d'amyle. Dans toutes ces réactions d'autres produits prennent naissance simultanément. Des expériences récentes ont prouvé que ce procédé demande encore à être étudié. Plusieurs phases doivent être distinguées dans l'opération : dans la première, la base, s'assimilant les éléments de l'eau, semble simplement se dédoubler en alcool et en ammoniaque ; dans la dernière, sous l'influence de l'acide azoteux, elle cède de l'azote et de l'eau. Ainsi, dans la première période du traitement, la phénylamine fournit une quantité appréciable d'ammoniaque ; l'éthylphénylamine, traitée de la même manière, donne de l'éthylamine.

La découverte d'une méthode simple pour éliminer les radicaux des bases organiques, tout en permettant aux chimistes de décomposer les molécules constituantes des alcaloïdes les plus compliqués, finirait infailliblement par les conduire à la production artificielle des alcaloïdes naturels.

L'action des chlorures et des bromures de radicaux oxygénés sur l'ammoniaque produit la nombreuse classe de corps neutres, connue sous le nom d'*amides*. Le seul exemple de formation d'une base faible dans une réaction de ce genre, la transformation de l'acide chloracétique ou de l'acide bromacétique en glycocolle, a été récemment observé :

$$\underbrace{C^4H^3BrO^4}_{\text{Acide bromacétique.}} + H^3Az = \underbrace{C^4H^5AzO^4,HBr.}_{\text{Bromhydrate de glycocolle.}}$$

Une méthode qui a été si utile pour l'étude des alcools monoatomiques donnera de beaux résultats, si elle est appliquée aux bromures et aux iodures des alcools diatomiques. Quelques produits très remarquables ont déjà été obtenus par l'action de l'ammoniaque sur les bichlorures et les bibromures d'éthylène. Ces substances sont considérées par quelques-uns comme des bases monamiques, par les autres comme des bases diamiques. Leur étude est entourée de grandes difficultés, et pour le moment leur vraie nature est presque inconnue.

Les réactions de l'ammoniaque sur les bromures et les iodures triatomiques ont été à peine étudiées. Les seules qui aient été examinées sont les réactions exercées par le tribromure de formyle (bromoforme) et le tribromure d'allyle sur l'ammoniaque ; le produit de la première est le cyanure d'ammonium :

$$5H^3Az + \underbrace{C^2HBr^3}_{\text{Bromoforme.}} = 3H^4AzBr + \underbrace{AzH^4(C^2Az).}_{\text{Cyanure d'ammonium.}}$$

Dans la dernière, il se produit le bromure d'un ammonium composé, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents d'un carbure d'hydrogène bromé (C^6H^4Br) :

$$4H^3Az + \underbrace{2C^6H^5Br^3}_{\text{Tribromure d'allyle.}} = 3H^4AzBr + \underbrace{[(C^6H^4Br^2)H^2Az]Br.}_{\text{Bromure de dibromallylammonium.}}$$

D'autres progrès ont été faits dans l'étude de l'action que les alcools diatomiques exercent sur les monamines, spécialement sur la phénylamine. Dans la plupart des cas, il se produit des bases diamiques ou même triamiques. La phénylamine et le dibromure d'éthylène fournissent le dibromure de diéthylène diphényldiammonium :

$$\underbrace{4[(C^{12}H^5)H^2,Az]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{2[(C^4H^4)''Br^2]}_{\text{Dibromure d'éthylène.}} = \underbrace{[(C^4H^4)''(C^{12}H^5)^2H^2Az^2]Br^2}_{\text{Dibromure de diéthylène diphényl-ammonium.}} + \underbrace{2[(C^{12}H^5,H^2,Az,HBr]}_{\text{Bromhydrate de phénylamine.}}.$$

La phénylamine et le chloroforme donnent concurremment, avec le chlorhydrate de phénylamine, du chlorhydrate de formyldiphényldiamine :

$$\underbrace{4[(C^{12}H^5)H^2,Az]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{[(C^2H)'''Cl^3}_{\text{Chloroforme.}} = \underbrace{[(C^2H)'''(C^{12}H^5)^2H,Az^2]HCl}_{\text{Chlorhydrate de formyldiphényl-diamine.}} + \underbrace{2[(C^{12}H^5)H^2,Az,HCl.}_{\text{Chlorhydrate de phénylamine.}}$$

En réagissant sur la phénylamine, le bichlorure de carbone, C^2Cl^4, produit une base, qu'un équivalent d'acide neutralise et qui peut être désignée comme de la cyanotriphényldiamine :

$$\underbrace{6(C^{12}H^5,H^2Az)}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{C^2Cl^4}_{\text{Bichlorure de carbone.}} = \underbrace{(C^2Az)(C^{12}H^5)^3H^2,Az^2HCl}_{\text{Chlorhydrate de cyantriphényl-diamine.}} + \underbrace{3(C^{12}H^5)H^2,Az,HCl.}_{\text{Chlorhydrate de phényl-amine.}}$$

Cependant il est utile de remarquer que cette substance peut aussi être considérée comme une triamine :

$$\left.\begin{matrix} C^{2''} \\ (C^{12}H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^3,$$

car il n'est pas expérimentalement prouvé que le carbone provenant du chlorure prenne la forme du cyanogène dans la nouvelle base.

L'action du chlorure et du bromure de cyanogène sur l'ammoniaque et ses dérivés doit aussi être mentionnée. Suivant la nature des bases soumises à ces agents, le nouveau composé produit est une monamine, une diamine, ou même une triamine.

Avec le chlorure de cyanogène, l'éthylamine produit une monamine secondaire :

$$\underbrace{(C^4H^5)H^2,Az}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{C^2AzCl}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} = \underbrace{(C^2Az)(C^4H^5)H,Az,HCl.}_{\text{Chlorhydrate de cyanéthyl-amine.}}$$

La même réaction convertit la diéthylamine en une monamine tertiaire :

$$\underbrace{(C^4H^5)^2H,Az}_{\text{Diéthylamine.}} + \underbrace{C^2AzCl}_{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de cyanogène.}}} = \underbrace{(C^2Az)(C^4H^5)^2Az,HCl.}_{\substack{\text{Chlorhydrate de cyan-}\\\text{diéthylamine.}}}$$

La phénylamine produit, avec le chlorure de cyanogène, la mélaniline, diamine bien caractérisée :

$$\underbrace{2[(C^{12}H^5)H^2,Az]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{C^2AzCl}_{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de cyanogène.}}} = \underbrace{(C^2Az)(C^{12}H^5)^2H^3,Az^2,HCl.}_{\text{Chlorhydrate de cyandiphénylamine.}}$$

Enfin, la réaction du chlorure de cyanogène sur l'ammoniaque engendre une cyanamide neutre, qui, sous l'influence de la chaleur, se transforme, par un changement moléculaire, en mélamine, triamine bien définie :

$$\underbrace{2H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2AzCl}_{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de cyanogène.}}} = \underbrace{(C^2Az)H^2,Az}_{\text{Cyanamide.}} + \underbrace{AzH^4,Cl.}_{\substack{\text{Chlorure}\\\text{d'ammonium.}}}$$

$$\underbrace{3[(C^2Az)H^2,Az]}_{\text{Cyanamide.}} = \underbrace{(C^2Az)^3H^6,Az^3.}_{\text{Tricyantriamine.}}$$

Dans les procédés examinés jusqu'à présent, l'hydrogène est éliminé par l'action des iodures, des bromures et des chlorures. Cette élimination peut aussi se faire par des composés oxygénés ; mais le nombre de bases ainsi obtenues est comparativement petit. Les agents capables de produire cette réaction sont principalement des aldéhydes. Comme exemples, nous pouvons citer la formation de l'amarine (*tristilbyldiamine*) par l'action de l'huile d'amandes amères sur l'ammoniaque, celle de la furfurine par l'action du furfurol, et enfin la formation d'une tétramine remarquable, la glycosine. Dans la plupart des cas, des composés neutres, appelés *hydramides*, sont d'abord produits; dans ces corps, les propriétés basiques ne se développent que lorsqu'ils sont mis en ébullition avec de la potasse, ou exposés à une température de 140° à 160°. L'huile d'amandes amères donne avec l'ammoniaque de l'hydrobenzamide :

$$2H^3Az + \underbrace{3C^{14}H^6O^2}_{\substack{\text{Huile d'amandes}\\\text{amères.}}} = \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hydrobenzamide.}} + 6HO.$$

L'hydrobenzamide est transformée en amarine par une simple modification moléculaire.

L'ammoniaque et le glyoxal donnent directement la glycosine ;

$$4H^3Az + \underbrace{3C^4H^2O^4}_{\text{Glyoxal.}} = \underbrace{(C^4H^2)^{3////}}_{\text{Glycosine.}} + 12HO.$$

Il paraît que les acétones se prêtent à une réaction semblable. Jusqu'à présent une seule acétone a été soumise à ce procédé :

$$\underbrace{2H^3Az}_{} + \underbrace{3(C^6H^6O^2)}_{\text{Acétone.}} = \underbrace{(C^{18}H^{18})''''',Az^2}_{\text{Acétonine.}} + 6HO.$$

Dans la production des bases par l'action des oxydes, des chlorures, des bromures et des iodures, l'hydrogène de l'ammoniaque se dégage sous forme d'eau ou sous forme d'acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique. Il existe cependant un grand nombre de cas dans lesquels la formation des bases organiques s'effectue par l'union directe de l'ammoniaque avec une variété de composés organiques, sans élimination d'un second composé. Cette combinaison directe est particulièrement observée dans la formation de cette nombreuse classe de bases connues sous le nom d'*urées*, et formées principalement par l'association de l'ammoniaque et de l'acide cyanique ou de ses dérivés :

$$\underbrace{H^3Az}_{} + \underbrace{C^2HAzO^2}_{\text{Ac. cyanique.}} = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

$$\underbrace{H^3Az}_{} + \underbrace{C^2(C^2H^3)AzO^2}_{\text{Cyanate de méthyle.}} = \underbrace{C^2(C^2H^3,H^3)Az^2O^2}_{\text{Méthylurée.}}.$$

$$\underbrace{H^3Az}_{} + \underbrace{C^2(C^6H^5)AzO^2}_{\text{Cyanate d'allyle.}} = \underbrace{C^2(C^6H^5,H^3)Az^2O^2}_{\text{Allylurée.}}.$$

$$\underbrace{H^3Az}_{} + \underbrace{C^2(C^{12}H^5)AzS^2}_{\text{Sulfocyanure de phényle.}} = \underbrace{C^2(C^{12}H^5,H^3)Az^2S^2}_{\text{Sulfophénylurée.}}.$$

Au premier coup d'œil, il semblerait que des réactions de cette espèce excluent les conditions de substitution, puisque les urées sont les seuls produits de l'opération. Mais l'anomalie apparente disparaît, en se rappelant que les urées sont des diamines, et que l'une des molécules constituantes, l'acide cyanique, est un produit de substitution de l'ammoniaque et peut être considéré comme une diamine secondaire :

$$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ H\end{matrix}\right\} Az.$$

Suivant des recherches récentes, l'acide cyanique est formé par une substitution dans la réaction du bichlorure de carbonyle (gaz chloroxycarbonique) $(C^2O^2)''Cl^2$ sur l'ammoniaque :

$$\underbrace{H^3Az}_{} + \underbrace{(C^2O^2)''Cl^2}_{\text{Gaz chloroxycarbonique.}} = \underbrace{(C^2O^2)''H,Az}_{\text{Acide cyanique.}} + 2HCl,$$

qui, dans le moment de sa formation, se combine avec l'ammoniaque en excès pour former l'urée :

$$\underbrace{3H^3Az}_{} + \underbrace{(C^2O^2)''Cl^2}_{\text{Gaz chloroxycarbonique.}} = \underbrace{(C^2O^2)''H^4,Az^2,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'urée.}} + H^4AzCl.$$

Il est évident que cette intéressante formation de l'urée indique une vraie substitution, ce qui justifie beaucoup l'opinion émise sur la constitution de cette classe de composés. Les mêmes remarques peuvent être appliquées aux urées d'un degré de substitution plus élevé, formées par l'action des cyanates sur les monamines :

$$\underbrace{(C^4H^5)H^2,Az}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{(C^2O^2)''(C^4H^5),Az}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} = \underbrace{(C^2O^2)(C^4H^5)^2H^2,Az^2}_{\text{Diéthylurée.}}.$$

$$\underbrace{(C^4H^5)H^2,Az}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{(C^2O^2)''C^6H^5,Az}_{\text{Cyanate d'allyle.}} = \underbrace{(C^2O^2)''(C^4H^5)(C^6H^5),H^2,Az^2}_{\text{Éthylallylurée.}}.$$

$$\underbrace{(C^{12}H^5)H^2,Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{(C^2S^2)''(C^6H^5),Az}_{\text{Sulfocyanure d'allyle.}} = \underbrace{(C^2S^2)''(C^6H^5)(C^{12}H^5)H^2,Az^2}_{\text{Sulfallylphénylurée.}}.$$

Des composés analogues peuvent être obtenus par l'action de l'eau sur les éthers cyaniques, lorsqu'un équivalent d'éther est décomposé avec formation d'acide carbonique et d'une monamine qui s'unit à un second équivalent de radical :

$$\underbrace{2[(C^2O^2)''(C^2H^3)'',Az]}_{\text{Cyanate de méthyle.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{(C^2O^2)''(C^2H^3)^2H^2,Az^2}_{\text{Diméthylurée.}}.$$

$$\underbrace{2[(C^2O^2)''(C^6H^5)'',Az]}_{\text{Cyanate d'allyle.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{(C^2O^2)''(C^6H^5)^2H^2,Az^2}_{\text{Diallylurée (sinapoline).}}.$$

FORMATION DES BASES ORGANIQUES PAR LA RÉDUCTION DES COMPOSÉS AZOTÉS.

Un grand nombre de corps organiques, lorsqu'ils sont soumis à l'action de l'acide azotique, perdent une partie de leur hydrogène, laquelle est remplacée par les éléments de l'acide hypoazotique. Les composés azotés ainsi produits, sous l'influence des agents de réduction, et plus particulièrement sous celle de l'hydrogène sulfuré, subissent une transformation remarquable qui consiste dans la substitution de AzH^3 à AzO^4 ou de 2 équivalents d'hydrogène à 4 d'oxygène.

Ces changements successifs sont représentés par les équations suivantes :

$$C^mH^nO^p + (AzO^5,HO)^q = C^mH^{n-q}(AzO^4)^qO^p + 2qHO.$$
$$C^mH^{n-q}(AzO^4)^qO^p + 6qHS = C^mH^{n+q}Az^qO^p + 4q + 6S + 4qHO.$$

Dans la plupart des cas $q=1$; c'est-à-dire qu'un seul équivalent d'hydrogène est remplacé. Alors la dernière équation prend la forme suivante :

$$C^mH^{(n-1)}AzO^4O^n + 6HS = C^mH^{(n+1)}AzO^p + 6S + 4HO.$$

La nature du composé $C^mH^{(n+1)}AzO^p$ est essentiellement déterminée par le caractère chimique du corps $C^mH^nO^p$. Il paraît que ces produits sont basiques quand les composés primitifs qui leur ont donné naissance

sont des corps neutres; et qu'ils sont acides, ou plutôt que ce sont des substances pouvant agir comme des acides ou comme des bases lorsque les composés primitifs possèdent des caractères acides.

Quand $p = 0$, le composé primitif est un carbure d'hydrogène, la base produite est une monamine primaire :

$C^{12}H^{6}$	$C^{12}(H^{5},AzO^{4})$	$C^{12}H^{5},H^{2},Az.$
Benzole.	Nitrobenzole.	Phénylamine.
$C^{14}H^{8}$	$C^{14}(H^{7},AzO^{4})$	$C^{14}H^{7},H^{2},Az.$
Toluol.	Nitrotoluol.	Tolylamyle.
$C^{20}H^{8}$	$C^{20}(H^{7},AzO^{4})$	$C^{20}H^{7},H^{2},Az.$
Naphtaline.	Nitronaphtaline.	Naphtylamine.

De même, des composés basiques d'une composition douteuse ont été obtenus avec des composés azotés :

a. *Composés oxygénés.*

$C^{14}H^{8}O^{2}$	$C^{14}(H^{7},AzO^{4})O^{2}$	$C^{14}H^{9}AzO^{2}.$
Anisol.	Nitranisol.	Anisidine.
$C^{14}H^{6}O^{4}$	$C^{14}(H^{5},AzO^{4})O^{4}$	$C^{14}H^{7}AzO^{4}.$
Ac. benzoïque.	Ac. nitrobenzoïque.	Acide benzamique.

b. *Composés azotés.*

$C^{12}H^{5}Az$	$C^{12}(H^{4},AzO^{4})Az$	$C^{12}H^{6}Az^{2}.$
Azobenzole.	Nitrazobenzole.	Diphénine.

c. *Composés contenant de l'oxygène et de l'azote.*

$C^{14}H^{7}AzO^{2}$	$C^{14}(H^{6},AzO^{4})AzO^{2}$	$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}.$
Benzamide.	Nitrobenzamide.	Carbanilamine.

d. *Composés contenant de l'oxygène et du soufre.*

$C^{24}H^{10}S^{2}O^{4}$	$C^{24}(H^{9},AzO^{4})S^{2}O^{4}$	$C^{24}H^{11}AzS^{2}O^{4}.$
Sulfobenzide.	Nitrosulfobenzide.	Sulfobenzamine.

Quand des composés biazotés sont soumis aux agents réducteurs, ils peuvent subir deux changements différents. Ils présentent fréquemment le caractère de composés monoazotés, changeant H^{2} pour O^{4} avec formation de bases, dans lesquelles un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par de l'acide hypoazotique :

$C^{12}H^{6}$	$C^{12}[H^{4}(AzO^{4})^{2}]$	$[C^{12}(H^{4},AzO^{4})],H^{2},Az.$
Benzole.	Dinitrobenzole.	Nitrophénylamine.
$C^{14}H^{8}O^{2}$	$C^{14}[H^{5}(AzO^{4})^{3}]O^{2}$	$C^{14}[H^{7}(AzO^{4})^{2}]O^{2},Az.$
Anisol.	Trinitranisol.	Dinitranisidine.

Le second et le troisième équivalent d'acide hypoazotique se comportent, dans ces différents cas, comme l'hydrogène.

La réduction atteint rarement un second équivalent d'acide hypoazotique. Les composés basiques ainsi produits correspondent à 2 équivalents d'ammoniaque; ce sont des diamines dont la nature est à peine fixée par l'expérience :

$C^{20}H^{8}$	$C^{20}H^{6}(AzO^{4})^{2}$	$C^{20}H^{10}Az^{2}$.
Naphtaline.	Dinitronaphtaline.	Azonaphtylamine.
$C^{26}H^{10}O^{2}$	$C^{26}[H^{8}(AzO^{4})^{2}]O^{2}$	$C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}$.
Benzophénone.	Dinitrobenzophénone.	Flavine (diphénylurée?).
$C^{14}H^{6}O^{4}$	$C^{14}[H^{4}(AzO^{4})^{2}]O^{4}$	$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{4}$.
Ac. benzoïque.	Ac. dinitrobenzoïque.	Acide benzodiamique.
$C^{24}H^{10}S^{2}O^{4}$	$C^{24}[H^{8}(AzO^{4})^{2}]S^{2}O^{4}$	$C^{24}H^{12}Az^{2}S^{2}O^{4}$.
Sulfobenzide.	Dinitrosulfobenzide.	Sulfobenzodiamine.

FORMATION DES BASES ORGANIQUES PAR LA DÉCOMPOSITION DES SUBSTANCES AZOTÉES.

Le nombre des bases formées de cette manière est très grand; elles appartiennent à des groupes très différents et sont engendrées par une grande variété d'agents.

La distillation des substances azotées produit beaucoup de bases organiques. Des métamorphoses diverses peuvent avoir lieu, suivant la composition du corps distillé et la température à laquelle il a été exposé. Dans la plupart des cas, une partie du carbone se dégage à l'état d'acide carbonique; tandis que l'azote est éliminé, une partie en ammoniaque, l'autre partie combinée avec le reste du carbone et une certaine quantité d'hydrogène pour former des dérivés ammoniacaux; généralement l'eau est un produit accessoire.

L'acide anthranilique, soumis à la distillation, se dédouble en acide carbonique et en phénylamine :

$$\underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Acide anthranilique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{(C^{12}H^{5})H^{2},Az.}_{\text{Phénylamine.}}$$

La distillation sèche de l'indigo donne aussi de la phénylamine; cette base et une foule d'autres sont produites par la distillation du charbon uni à une matière animale.

Concurremment avec la phénylamine, les produits de la distillation de la houille contiennent une série de monamines tertiaires analogues, isomères avec les monamines primaires du groupe phényle :

Pyridine.....	$(C^{10}H^{5})''',Az.$
Picoline.....	$(C^{12}H^{7})''',Az.$
Lutidine.....	$(C^{14}H^{9})''',Az.$
Collidine.....	$(C^{16}H^{11})''',Az.$

La houille contient, en outre, trois monamines tertiaires d'une série homologue :

Leucoline.....	$(C^{18}H^{7})'''$,Az.
Lépidine.....	$(C^{20}H^{9})'''$,Az.
Cryptidine.....	$(C^{22}H^{11})'''$,Az.

La série de la pyridine existe aussi dans l'huile de Dippel, associée avec un grand nombre de bases alcooliques ordinaires :

Méthylamine.....	$(C^{2}H^{3})H^{2}$,Az.
Éthylamine.....	$(C^{4}H^{5})H^{2}$,Az.
Propylamine	$(C^{6}H^{7})H^{2}$,Az.
Butylamine.....	$(C^{8}H^{9})H^{2}$,Az.
Amylamine.....	$(C^{10}H^{11})H^{2}$,Az.

La distillation du schiste du Devonshire donne également les bases de la série de la pyridine, ainsi que de la parvoline, $C^{18}H^{13}Az$, terme plus élevé de la même série.

Les réactions par lesquelles les bases sont produites dans la distillation des substances végétales et animales sont extrêmement compliquées et peuvent à peine être formulées. A la distillation, la houille ne donne comparativement qu'une faible proportion de bases organiques, parce que les principes azotés qui leur donnent naissance n'existent qu'en petite quantité, et, en outre, parce qu'une portion de l'azote est éliminée sous forme d'ammoniaque. Il est à présumer que ces bases doivent leur origine aux principes albumineux des plantes, convertis en charbon. Partant de cette supposition, les chimistes ont étudié les produits obtenus en distillant les parties des plantes riches en azote. Tous ces produits contiennent une multitude de bases qui n'ont pas encore été suffisamment étudiées. Ainsi la distillation des fèves donne une base désignée sous le nom de *fabine*, qui a pour formule : $C^{10}H^{6}Az$ ($C^{10}H^{7}Az$?). Des bases ont également été trouvées dans les produits de la distillation de la tourbe.

Parmi les bases produites par distillation, il faut citer un produit très remarquable, obtenu par l'action de la chaleur sur l'aldéhydate d'ammoniaque. La formation de cette substance, qui paraît être un hydrate d'oxyde de tétravinylammonium :

$$C^{16}H^{13}AzO^{2} = \left.\begin{matrix}(C^{4}H^{3})^{4}Az\\ H\end{matrix}\right\} O^{2}$$

n'est pas encore bien connue, mais elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{4C^{4}H^{7}AzO^{2}}_{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}} = 6HO + 3H^{3}Az + \underbrace{C^{16}H^{13}AzO^{2}}_{\text{Hydrate d'oxyde de tétravinylammonium.}}$$

Des résultats semblables à ceux que produit la distillation des sub-

stances azotées peuvent être obtenus par l'action des alcalis hydratés ordinairement par une simple ébullition avec une solution concentrée de potasse; cependant l'action d'agents si puissants cause souvent une décomposition plus définie. Il faut citer, comme les plus beaux exemples de cette réaction, la transformation des éthers cyaniques et des urées composées. Sous l'influence d'un alcali hydraté, l'acide cyanique s'assimile 2 équivalents d'eau, et se dédouble en acide carbonique et en ammoniaque. De la même manière, les cyanates de méthyle, d'éthyle, d'amyle, d'allyle et de phényle fournissent de l'acide carbonique et respectivement de la méthylamine, de l'éthylamine, de l'amylamine, de l'allylamine et de la phénylamine :

$$\underbrace{(C^2O^2)''H,Az}_{\text{Acide cyanique.}} + 2(KO,HO) = 2(KOCO^2) + \underbrace{H^3Az.}_{\text{Ammoniaque.}}$$

$$\underbrace{(C^2O^2)''(C^2H^3),HAz}_{\text{Cyanate de méthyle.}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{(C^2H^3)H^2,Az.}_{\text{Méthylamine.}}$$

En soumettant à une température convenable, le cyanate d'éthyle et l'éthylate de potasse, il se produit de la triéthylamine :

$$\underbrace{(C^2O^2)''(C^4H^5),Az}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + \underbrace{2(KO,C^4H^5O)}_{\text{Éthylate de potasse.}} = 2(KO,CO^2) + \underbrace{(C^4H^5)^3Az.}_{\text{Triéthylamine.}}$$

Puisque les urées sont formées simplement par l'association des cyanates avec l'ammoniaque, il est évident que leur décomposition par les alcalis hydratés, outre de l'ammoniaque, doit fournir les produits de transformation des cyanates :

$$\underbrace{(C^2O^2)''H^4,Az^2}_{\text{Urée.}} + 2(KO,HO) + 2(KO,CO^2) + \underbrace{2H^3Az.}_{\text{Ammoniaque.}}$$

$$\underbrace{(C^2O^2)''(C^2H^3)H^3,Az^2}_{\text{Méthylurée.}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{(C^2H^3)H^2,Az}_{\text{Méthylamine.}} + \underbrace{H^3Az.}_{\text{Ammoniaque.}}$$

La diéthylurée, ainsi traitée, donne du carbonate de potasse et 2 équivalents d'éthylamine; l'éthylamylurée se dédouble également en un équivalent d'éthylamine et un équivalent d'amylamine :

$$\underbrace{(C^2O^2)''(C^4H^5)^2H^2,Az^2}_{\text{Diéthylurée.}} + 2(KO,HO^2) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{2[(C^4H^5)H^2,Az].}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$\underbrace{(C^2O^2)''(C^4H^5)(C^{10}H^{11})H^2,Az^2}_{\text{Éthylamylurée.}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{(C^4H^5)H^2,Az}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$+ \underbrace{[(H^{10}H^{11})]H^2,Az.}_{\text{Amylamine.}}$$

De même l'isatine et l'indigo sont convertis en phénylamine par la

fusion avec les alcalis hydratés, la seule différence consistant dans un dégagement d'hydrogène :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}} + 4(KO,HO) = 4(KO,CO^2) + \underbrace{(C^{12}H^5)H^2,Az}_{\text{Phénylamine.}} + 2H.$$

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo.}} + 4(KO,HO) + 2HO = 4(KO,CO^2) + \underbrace{(C^{12}H^5)H^2,Az}_{\text{Phénylamine.}} + 4H.$$

La quinine, la cinchonine, la strychnine, distillées avec des alcalis hydratés, fournissent de la quinoléine; mais ces réactions ne peuvent pas être exprimées par de simples équations, parce que d'autres produits se forment en même temps. Ainsi la distillation de la cinchonine fournit, outre la quinoléine, de la lépidine et des bases de la série de la pyridine, jusqu'à la collidine.

La même remarque convient à la transformation de la pipérine en pipérylamine, de la caféine en méthylamine, et de la morphine, de la codéine, de la narcotine, en bases qui jusqu'à présent ont été à peine examinées.

La décomposition de la corne et des substances animales en général, sous l'influence des alcalis hydratés en fusion, n'est pas moins compliquée; elle donne naissance à du glycocolle, $C^4H^5AzO^4$, à de la leucine, $C^{12}H^{13}AzO^4$, à de la tyrosine, $C^{18}H^{11}AzO^6$, et même à de l'amylamine, $C^{10}H^{13}Az$.

Les combinaisons des aldéhydes avec le bisulfite d'ammoniaque, soumises à l'action des alcalis hydratés, forment également des bases. L'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, est convertie en diméthylamine, C^4H^7Az; l'œnanthylaldéhyde, $C^{14}H^{14}O^2$, en tricaproïlamine, $C^{36}H^{39}Az$; le cinnamylaldéhyde, $C^{18}H^8O^2$, en triphénylamine, $C^{36}H^{15}Az$. Ces réactions ne peuvent pas être représentées par une équation générale, car la relation qui existe entre chaque produit diffère de celle obtenue entre les composés primitifs. D'un autre côté, la formation des bases par la distillation du sulfocyanhydrate d'ammoniaque peut être tout de suite représentée par des formules. Dans les produits de cette réaction, il se trouve un corps amorphe, le mélam, $C^{12}H^9Az^{11}$, qui, par l'assimilation d'une plus ou moins grande quantité d'eau, se métamorphose en trois bases remarquables, la mélamine, l'amméline et l'ammélide :

$$\underbrace{C^{12}H^9Az^{11}}_{\text{Mélam.}} + 2HO = \underbrace{C^6H^6Az^6}_{\text{Mélamine.}} + \underbrace{C^6H^5Az^5O^2}_{\text{Amméline.}}.$$

$$\underbrace{C^{12}H^9Az}_{\text{Mélam.}} + 4HO + \underbrace{2C^6H^5Az^5O^2}_{\text{Amméline.}} + H^3Az.$$

$$\underbrace{C^{12}H^8Az}_{\text{Mélam.}} + 8HO = \underbrace{2C^6H^4Az^4O^4}_{\text{Ammélide.}} + 3H^3Az.$$

Parmi les bases formées par l'action des alcalis sur les corps azotés, il

faut mentionner en dernier lieu la sarcosine, produite par la simple ébullition de la créatine avec la baryte :

$$\underbrace{C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Créatine.}} + 2HO + 2(BaO,HO) = 2(BaO,CO^2) + 2H^3Az + \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Sarcosine.}}.$$

Comparé avec les alcaloïdes résultant de la distillation, le nombre des bases obtenues par les procédés ordinaires d'oxydation est insignifiant.

La cotarnine et la narcogénine sont les produits basiques de l'oxydation de la narcotine, obtenus conjointement avec l'acide opianique, par l'action du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ou du bichlorure de platine :

$$\underbrace{C^{46}H^{25}AzO^{14}}_{\text{Narcotine.}} + 4O = \underbrace{C^{26}H^{13}AzO^6}_{\text{Cotarnine.}} + \underbrace{C^{20}H^{10}O^{10}}_{\text{Acide opianique.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{2(C^{46}H^{25}AzO^{14}}_{\text{Narcotine.}} + 4O = \underbrace{2(C^{36}H^{18}AzO^{10})}_{\text{Narcogénine.}} + \underbrace{C^{20}H^{10}O^{10}}_{\text{Acide opianique.}} + 2HO.$$

L'harmine existe toute formée dans les graines du *Peganum harmala*, mais on peut aussi l'obtenir par l'oxydation de l'harmaline :

$$\underbrace{C^{26}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Harmaline.}} + 2O = \underbrace{C^{26}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Harmine.}} + 2HO.$$

L'action de l'acide azotique sur la brucine donne naissance à une nouvelle base contenant les éléments de l'acide hypoazotique, la cacothéline, à de l'acide oxalique et à de l'hypoazotite de méthyle :

$$\underbrace{C^{46}H^{26}Az^2O^8}_{\text{Brucine.}} + 5(AzO^5,HO) = \underbrace{C^{40}H^{22}(AzO^4)^2Az^2O^{10}}_{\text{Cacothéline.}} + \underbrace{2(C^2O^3,HO)}_{\text{Ac. oxalique.}} + \underbrace{C^2H^3AzO^4}_{\text{Hypoazotite de méthyle.}}$$
$$+ 2AzO^2 + 4HO.$$

La créatine, soumise à l'action de l'oxyde de mercure, est transformée en oxalate de méthyluramine, en acide carbonique et en eau :

$$\underbrace{2C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Créatine.}} + 10O = \underbrace{(C^4H^7Az^3)^2,C^4H^2O^8}_{\text{Oxalate de méthyluramine.}} + 4CO^2 + 2HO.$$

La formation des bases $(C^{2n}H^{2n+3})Az$, et celle de plusieurs autres séries, au moyen des alcaloïdes naturels, soit par la distillation sèche, soit par l'action des alcalis hydratés, semblent réussir plus promptement, lorsque ces alcaloïdes ont été d'abord oxydés par l'acide azotique. Les bases volatiles sont ordinairement expulsées par une simple ébullition du composé avec la potasse.

Des bases organiques ont été observées dans les phénomènes de la fermentation et de la putréfaction : ainsi on trouve, dans la farine de froment fermentée, de la triméthylamine, de l'éthylamine et de l'amylamine. La première base se trouve également dans l'urine putréfiée, et en

quantité considérable dans la saumure des harengs. Enfin, dans la décomposition putride des matières animales, une partie de l'azote est probablement éliminée sous forme de base organique. En terminant, nous mentionnerons quelques réactions qui donnent également naissance à des bases organiques.

Le glycocolle, dont la formation par les acides chloracétique et bromacétique a été déjà citée, fut d'abord obtenu par l'action des acides sur les acides hippurique et cholique :

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} + HO = \underbrace{C^{48}H^{38}O^{8},HO}_{\text{Acide choloïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{10}}_{\text{Acide hyocholique.}} + 2HO = \underbrace{C^{48}H^{40}O^{8}}_{\text{Acide hyocholoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

L'alanine (acide propionamique) doit son origine à une réaction des plus remarquables, celle de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde :

$$\underbrace{C^{4}H^{4}O^{2}}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{HC^{2}Az}_{\text{Acide cyanhydrique}} + 2HO = \underbrace{C^{6}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Alanine.}}.$$

Probablement qu'elle se forme aussi par l'action de l'acide chloropropionique sur l'ammoniaque.

Le valéral et l'acide cyanhydrique engendrent la leucine :

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^{2}}_{\text{Valéraldéhyde.}} + \underbrace{HC^{2}Az}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{13}AzO^{4}}_{\text{Leucine.}}.$$

Les aldéhydes peuvent également se convertir en bases par l'action de l'hydrogène sulfuré ou de l'hydrogène sélénié sur leurs composés ammoniacaux :

$$\underbrace{3(C^{4}H^{7}AzO^{2})}_{\substack{\text{Aldéhydate}\\ \text{d'ammoniaque.}}} + 6HS = \underbrace{C^{12}H^{13}AzS^{4}}_{\text{Thialdine.}} + 6HO + 2AzH^{3},HS.$$

$$\underbrace{3(C^{4}H^{7}AzO^{2})}_{\substack{\text{Adhéhydate}\\ \text{d'ammoniaque.}}} + 6HSe = \underbrace{C^{12}H^{13}AzSe^{4}}_{\text{Sélénaldine.}} + 6HO + 2AzH^{3},HSe.$$

$$\underbrace{3(C^{10}H^{13}AzO)^{2}}_{\substack{\text{Valéraldéhydate}\\ \text{d'ammoniaque.}}} + 6HS = \underbrace{C^{30}H^{31}AzS^{4}}_{\text{Valérothialdine.}} + 6HO + 2AzH^{3},HS.$$

Les réactions qui donnent naissance à la cyanéthine, à l'acédiamine et à la cyanétholine ne doivent pas être considérées d'une manière générale.

La première est produite en soumettant le cyanure d'éthyle à l'action du potassium :

$$\underbrace{3(C^4H^5)C^2Az)}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} = \underbrace{C^{18}H^{15}Az^3}_{\text{Cyanéthine.}}.$$

L'acédiamine prend naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétamide :

$$\underbrace{2C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} = \underbrace{C^4H^6Az^2}_{\text{Acédiamine.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}.$$

La cyanétholine se forme lorsque du chlorure de cyanogène et de l'éthylate de potasse se trouvent en présence :

$$\underbrace{KO,C^4H^5O}_{\substack{\text{Éthylate}\\\text{de potasse.}}} + \underbrace{C^2Az,Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de cyanogène.}}} = KCl + \underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Cyanétholine.}}.$$

La cyanétholine et le cyanate d'éthyle sont isomères.

Il existe un groupe nombreux de bases où l'hydrogène est remplacé par du chlore, du brôme, de l'iode ou de l'acide hypoazotique. Ces composés sont généralement moins basiques que les composés primitifs qui leur ont donné naissance, et quelquefois ils deviennent neutres si la substitution est poussée assez loin. Plusieurs dérivés s'obtiennent par la simple assimilation de l'iode ou du cyanogène.

Les dérivés de la phénylamine (aniline) et de la codéine peuvent être cités comme exemples de ces diverses classes :

Phénylamine	$C^{12}H^7Az$.
Chlorophénylamine	$C^{12}(H^6Cl)Az$.
Dichlorophénylamine	$C^{12}(H^5Cl^2)Az$.
Trichlorophénylamine	$C^{12}(H^4Cl^3)Az$ (neutre).
Bromophénylamine	$C^{12}(H^6Br)Az$.
Dibromophénylamine	$C^{12}(H^5Br^2)Az$.
Tribromophénylamine	$C^{12}(H^4Br^3)Az$ (neutre).
Chlorodibromophénylamine	$C^{12}(H^4ClBr^2)Az$ (neutre).
Iodophénylamine	$C^{12}(H^6I)Az$.
Nitrophénylamine	$C^{12}(H^6,AzO^4)Az$.
Dinitrophénylamine	$C^{12}[H^5,(AzO^4)^2]Az$ (neutre).
Trinitrophénylamine	$C^{12}[H^4,(AzO^4)^3]Az$ (neutre).
Cyanophénylamine	$C^{13}H^7Az,C^2Az$.
Codéine	$C^{36}H^{21}AzO^6$.
Chlorocodéine	$C^{36}(H^{20}Cl)AzO^6$.
Bromocodéine	$C^{36}(H^{20}Br)AzO^6$.
Tribromocodéine	$C^{36}(H^{18}Br^3)AzO^6$.
Triiodocodéine	$C^{36}(H^{18}I^3)AzO^6$.
Nitrocodéine	$C^{36}(H^{20}AzO^4)AzO^6$.
Dicyanocodéine	$C^{36}H^{21}AzO^6,2C^2Az$.

Dans la plupart des cas, ces dérivés sont formés par l'action directe du chlore, du brôme, du cyanogène ou de l'acide azotique sur les bases primitives; d'autres fois ils sont obtenus d'une manière indirecte. Ainsi l'isatine, distillée avec de la potasse, se convertit en phénylamine; la chlorisatine, la bromisatine, la bichlorisatine et la bibromisatine, soumises à un traitement semblable, donnent respectivement de la chlorophénylamine, de la bromophénylamine, de la dichlorophénylamine et de la dibromophénylamine. Le nitrobenzole, traité par des agents de réduction, fournit la phénylamine; le binitrobenzole est converti en nitrophénylamine. Outre ces bases dans lesquelles il est à présumer que les éléments de l'acide hypoazotique remplacent l'hydrogène du radical, il existe un autre groupe, récemment découvert, dans lequel l'hydrogène du radical est remplacé par du bioxyde d'azote. Ainsi, la binitronaphtaline forme, par réduction, de la

$$\text{Ninaphtylamine} \ldots\ldots\ldots\ C^{20}H^{8}Az^{2}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{6},AzO^{2} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

au lieu de la

$$\text{Nitronaphtylamine} \ldots\ldots\ldots\ C^{20}H^{8}Az^{2}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{6},AzO^{4} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

DÉRIVÉS BASIQUES DES HYDROGÈNES PHOSPHORÉ, ANTIMONIÉ ET ARSÉNIÉ.

Il existe une série de corps basiques contenant, à la place de l'azote, du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine; ces corps montrent dans leur constitution, comme dans leurs réactions, une analogie remarquable avec les termes correspondants de la série azotée.

Dans les considérations précédentes, la constitution moléculaire des bases azotées a été rapportée à l'ammoniaque (*type ammoniaque*), ou à l'hydrate d'oxyde d'ammonium (*type eau*). Ces nouvelles substances peuvent de même être rapportées aux hydrogènes phosphoré, arsénié et antimonié correspondant à l'ammoniaque, et à une série de composés hypothétiques contenant du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine en quantité correspondante à l'hydrate d'oxyde d'ammonium, et par conséquent construite sur le type eau. Les substances dérivées des homologues de l'ammoniaque sont désignées sous les noms de *phosphines*, d'*arsines* et de *stibines*, et celles qui sont dérivées de l'hydrate d'oxyde d'ammonium sont appelées *phosphonium*, *arsonium* et *stibonium*.

Ces classes peuvent être représentées par ces formules générales :

Composés construits sur le type ammoniaque.

$$\text{Phosphines} \ldots\ldots\ldots\ \left.\begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix}\right\} Ph \quad \text{correspondant à} \ldots\ldots\ldots\ \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Ph.$$

Arsines.....	A, B, C	As	correspondant à.....	H, H, H	As.
Stibines.....	A, B, C	Sb	correspondant à.....	H, H, H	Sb.

Composés construits sur le type eau.

Hydrate d'oxyde de phosphonium.....	[ABCD Ph], H	O^2.
Hydrate d'oxyde d'arsonium.....	[ABCD Az], H	O^2.
Hydrate d'oxyde de stibonium.....	[ABCD Sb], H	O^2.

En comparant les hydrogènes phosphoré, arsénié et antimonié aux composés azotés correspondant à l'ammoniaque, la similitude dans la composition, et dans les caractères chimiques ne se montre que dans l'hydrogène phosphoré qui, comme l'ammoniaque, peut se combiner avec les acides. Cependant cette affinité est très faible, et les combinaisons qu'on l'a vu former avec les acides iodhydrique, bromhydrique et quelques chlorures, sont à peine connues. Les hydrogènes arsénié et antimonié ne s'unissent pas aux acides; ils n'ont de commun avec l'ammoniaque que l'analogie de composition.

Ce manque de ressemblance dans les caractères chimiques est toutefois beaucoup moins apparent dans les dérivés originaires de ces combinaisons, par la substitution des radicaux alcooliques à leur hydrogène. Ces substitutions donnent naissance à des composés phosphorés, arséniés et antimoniés, montrant une affinité pour les acides à peine inférieure à leurs homologues azotés, et, par la transition de ces composés en corps constitués sur le type eau, les dernières différences disparaissent entièrement, et les dérivés de l'ammonium, du phosphonium, de l'arsonium et du stibonium présentent la plus parfaite analogie dans leurs réactions.

Le caractère basique de l'hydrogène phosphoré, à peine perceptible dans ses rares et faibles composés salins, est tellement développé par la substitution du méthyle ou de l'éthyle à son hydrogène, que les produits de substitution ainsi formés acquièrent les propriétés de bases puissantes donnant des sels bien caractérisés; cependant ces bases n'ont pas d'action sur les couleurs végétales.

Les dérivés triméthyliques et triéthyliques de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène antimonié ressemblent, dans leur mode de formation et dans leur constitution, à leurs congénères de la série phosphorée; mais ils diffèrent essentiellement dans leurs propriétés chimiques, à tel point, que tous les efforts faits pour obtenir des composés correspondant aux sels ammoniacaux ont échoué jusqu'à présent.

En continuant la comparaison des bases azotées, phosphorées, arséniées et antimoniées, il est aisé de voir que le caractère électro-positif de ces composés augmente depuis le groupe azoté jusqu'à la série antimoniée, acquérant sa plus grande intensité dans la triméthylstibine et dans la triéthylstibine.

Ainsi, tandis que la triméthylamine et la triéthylamine ne peuvent se combiner directement avec l'oxygène, le chlore, le brôme, etc., les composés correspondants du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine ont une telle affinité pour ces éléments, que la combinaison se fait à la température ordinaire, souvent même accompagnée d'une violente explosion. Cette affinité pour les corps comburants constitue un caractère distinctif entre les bases azotées, d'un côté, et les bases phosphorées, arséniées et antimoniées, de l'autre. Elle est si puissante dans les composés arséniés et antimoniés, qu'ils décomposent les acides les plus forts en s'assimilant l'élément électro-négatif; ce qui explique parfaitement pourquoi ces substances forment difficilement des composés salins. Dans les bases phosphorées cette affinité est moins énergique; tout en produisant des sels avec les acides, elles se combinent directement avec les corps comburants. Les bases phosphorées établissent un lien entre les bases azotées et les séries arséniées et antimoniées.

Cette gradation n'est plus perceptible dans les substances analogues à l'hydrate d'oxyde d'ammonium. Dans ces corps remarquables, la similitude de composition entraîne une identité de propriétés chimiques presque absolue; il est même surprenant de trouver des éléments tels que l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, confondus dans des composés semblables entre eux, et qui ne peuvent être distingués qu'en les détruisant.

Conformément à la classification adoptée pour les bases azotées, les phosphines, les arsines et les stibines doivent être divisées en classes correspondant aux polyamines. Mais ces corps sont si peu nombreux, que jusqu'à présent les chimistes n'ont réussi qu'à produire des composés correspondant aux monamines tertiaires, et tous les efforts tentés pour produire les homologues des monamines primaires et secondaires ont été sans succès.

Voici les principaux termes des divers groupes phosphorés, arséniés et antimoniés :

SÉRIES PHOSPHORÉES.

TYPE AMMONIAQUE.

Monophosphines tertiaires.

Triméthylphosphine..... $C^6H^9Ph = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Ph.$

Triéthylphosphine..... $C^{12}H^{15}Ph = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Ph.$

TYPE EAU.

Hydrate d'oxyde de tétraméthylphosphonium..... $C^8H^{13}PhO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)^4Ph]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de triméthyléthylphosphonium..... $C^{10}H^{15}PhO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)^3(C^4H^5)Ph]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de triméthylamylphosphonium..... $C^{16}H^{21}PhO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)^3(C^{10}H^{11})Ph]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de tétréthylphosphonium. $C^{16}H^{21}PhO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^4Ph]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de triéthylvinylphosphonium..... $C^{16}H^{19}PhO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^3(C^4H^3)Ph]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

SÉRIES ARSÉNIÉES.

TYPE AMMONIAQUE.

Monarsines tertiaires.

Triéthylarsine..... $C^{12}H^{15}As = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az.$

TYPE EAU.

Hydrate d'oxyde de tétraméthylarsonium. $C^8H^{13}AsO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)^4As]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de tétréthylarsonium.... $C^{16}H^{21}AzO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^4As]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de diméthyldiéthylarsonium..... $C^{12}H^{17}AsO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Hydrate d'oxyde de diméthyldiamylarsonium..... $C^{24}H^{29}AsO^2 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2As]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

SÉRIES ANTIMONIÉES.

TYPE AMMONIAQUE.

Monostibines tertiaires.

Triméthylstibine..... $C^6H^{9}Sb = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Sb.$

Triéthylstibine ..... $C^{12}H^{5}Sb = \left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\}$ Sb.

TYPE EAU.

Hydrate d'oxyde de tétramylstibonium ..... $C^{8}H^{13}SbO = \left.\begin{matrix}[(C^{2}H^{3})^{4},Sb]\\H\end{matrix}\right\} O^{2}$

Hydrate d'oxyde de tétréthylstibonium..... $C^{16}H^{21}SbO^{2} = \left.\begin{matrix}[(C^{4}H^{5})^{4}Sb]\\H\end{matrix}\right\} O^{2}.$

Hydrate d'oxyde de tétramylstibonium ..... $C^{40}H^{45}SbO = \left.\begin{matrix}[(C^{10}H^{11})^{4}Sb]\\H\end{matrix}\right\} O^{2}.$

FORMATION DES BASES PHOSPHORÉES, ARSÉNIÉES ET ANTIMONIÉES.

Ces bases n'ont pas encore été obtenues par substitution directe de l'hydrogène typique des hydrogènes phosphoré, arsénié et antimonié. Les méthodes employées jusqu'à présent pour les produire consistent à soumettre un composé métallique de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine à l'action des chlorures, bromures et iodures des radicaux alcooliques ; ou bien, en traitant les composés métalliques des radicaux alcooliques par les chlorures, les bromures et les iodures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine.

Les équations suivantes représentent les réactions de la première méthode. Il est utile d'observer que ces réactions ne donnent qu'un résultat incertain, parce que d'autres composés se forment en même temps.

$$\underbrace{Ca^{3}Ph}_{} + \underbrace{3C^{2}H^{3}Cl}_{\text{Chlorure de méthyle.}} = 3CaCl + \underbrace{(C^{2}H^{3})^{3}Ph.}_{\text{Triméthylphosphine.}}$$

$$\underbrace{Na^{3}As}_{} + \underbrace{3C^{4}H^{5}I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = 3NaI + \underbrace{(C^{4}H^{5})^{3}As.}_{\text{Triéthylarsine.}}$$

$$\underbrace{Na^{3}Sb}_{} + \underbrace{3C^{4}H^{5}I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = 3NaI + \underbrace{(C^{4}H^{5})^{3}Sb.}_{\text{Triéthylstibine.}}$$

Les réactions de la seconde méthode fournissent en grande abondance des substances d'une pureté remarquable :

$$\underbrace{3C^{2}H^{3}Zn}_{\text{Zinc-méthyle.}} + Ph^{3}Cl = 3ZnCl + \underbrace{(C^{2}H^{3})^{3}Ph.}_{\text{Triméthylphosphine.}}$$

$$\underbrace{3C^{4}H^{5}Zn}_{\text{Zincéthyle.}} + As^{3}Cl = 3ZnCl + \underbrace{(C^{4}H^{5})^{3}As.}_{\text{Triéthylarsine.}}$$

$$\underbrace{3C^{4}H^{5}Zn}_{\text{Zincéthyle.}} + Sb^{3}Cl = 3ZnCl + \underbrace{(C^{4}H^{5})^{3}Sb}_{\text{Triéthylstibine.}}$$

Pour convertir les phosphines, les arsines et les stibines en composés correspondant au type eau, il faut simplement les traiter par les bro-

mures ou les iodures des radicaux alcooliques qu'on veut ajouter. De même qu'avec les bases azotées, une forte réaction se déclare, même à la température ordinaire, et les bromures et les iodures de phosphonium, d'arsonium ou de stibonium sont généralement précipités à l'état cristallin.

Les hydrates d'oxydes sont séparés au moyen de l'oxyde d'argent :

$$\underbrace{(C^4H^5)^3Ph}_{\text{Triéthyl-phosphine.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{[(C^4H^5)^4Ph]I}_{\text{Iodure de tétréthylphosphonium.}}.$$

$$[(C^4H)^4Ph]I + AgO + HO = AgI + \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^4Ph] \\ H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Hydrate d'oxyde de tétréthylphosphonium.}}.$$

Dans la série arséniée, ces composés ont été produits par l'action des iodures de radicaux alcooliques sur le cacodyle :

$$2\underbrace{[(C^2H^3)^2As]}_{\text{Cacodyle.}} + \underbrace{2C^2H^3I}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{[(C^2H^3)^4As]I}_{\text{Iodure de tétraméthylarsonium.}} + \underbrace{(C^2H^3)^2AsI}_{\text{Iodure de cacodyle.}}.$$

$$2\underbrace{[(C^2H^3)^2As]}_{\text{Cacodyle.}} + \underbrace{2C^2H^3I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{[(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As]I}_{\text{Iodure de diméthyldiéthylarsonium.}} + \underbrace{(C^2H^3)^2AsI}_{\text{Iodure de cacodyle.}}.$$

Les bases phosphorées, arséniées et antimoniées forment une série de composés platiniques, remarquables par la facilité avec laquelle ils cristallisent; ils présentent une grande analogie avec les sels de platinammonium; les chlorures seuls ont été examinés. En traitant des dissolutions alcooliques de triéthylphosphine, de triéthylarsine et de triéthylstibine par le bichlorure de platine, ces dissolutions sont décolorées, et les nouveaux chlorures se précipitent à l'état cristallin.

Les suivants ont été examinés :

Chlorure de platinotriéthylphosphonium..... $[Pt(C^4H^5)^3Ph]Cl$.
Chlorure de platinotriéthylarsonium..... $[Pt(C^4H^5)^3As]Cl$.
Chlorure de platinotriéthylstibonium..... $[Pt(C^4H^5)^3Sb]Cl$.

Le perchlorure d'or produit une série de composés semblables qui sont aisément obtenus en beaux cristaux colorés :

Chlorure d'aurotriéthylphosphonium..... $[Au(C^4H^5)^3Ph]Cl$.
Chlorure d'aurotriéthylarsonium..... $[Au(C^4H^5)^3As]Cl$.
Chlorure d'aurotriéthylstibonium..... $[Au(C^4H^5)^3Sb]Cl$.

Ces composés d'or et de platine sont toujours accompagnés dans leur formation des bichlorures des bases employées :

$$3[(C^4H^5)^3Ph] + 2PtCl^2 = 2[Pt(C^4H^5)^3Ph]Cl + (C^4H^5)^3PhCl^2.$$
$$2[(C^4H^5)^3Ph] + AuCl^3 = [Au(C^4H^5)^3Ph]Cl + (C^4H^5)^3PhCl^2.$$

PHOSPHAMINES.

De l'union des monamines et des monophosphines résultent de nouvelles *urées* contenant à la fois de l'azote et du phosphore, et qui peuvent être désignées sous le nom de *phosphamines*. Le corps le plus remarquable de cette classe est un composé bien défini, formé par l'action du sulfocyanure de phényle sur la triéthylphosphine :

$$C^{26}H^{20}AzPhS^2 = (C^2S^2)''(C^4H^5)^3(C^{12}H^5),AzPh.$$

Il peut être considéré comme une urée dans laquelle l'oxygène est remplacé par le soufre, l'hydrogène par 3 équivalents d'éthyle et un équivalent de phényle, tandis que du phosphore est substitué à la moitié de l'azote. Ce composé a des propriétés basiques bien caractérisées ; il forme des sels cristallins, définis, ayant pour formule :

$$C^{26}H^{20}AzPhS^2,A.$$

Cette nouvelle urée se combine avec les iodures de méthyle et d'éthyle ; avec le premier elle donne le composé :

$$C^{26}H^{20}AzPhS^2,C^2H^3I.$$

Par sa constitution, cette substance ressemble à celles qui, dans la série azotée, ont été désignées comme des diamines-ammonium :

$$[(C^2H^3),(C^2S^2)''(C^4H^5)^3(C^{12}H^5)AzPh],I.$$

COMPOSÉS DE DIPHOSPHONIUM.

De nouvelles recherches ont prouvé que les chlorures, les bromures et les iodures des molécules diatomiques sont capables de se combiner avec 2 équivalents des monophosphines, donnant ainsi naissance à une nouvelle classe de bases phosphorées, analogues aux composés diammonium. Le corps le plus intéressant de cette série a été obtenu dans l'action du bibromure d'éthylène sur la triéthylphosphine. Dans cette réaction il se forme plusieurs substances ; les principaux produits sont deux bromures, un bromure monoatomique et un bromure diatomique, produits par l'union du bibromure d'éthylène avec une ou deux molécules de triéthylphosphine :

Bromure monoatomique. $(C^4H^4)''Br^2 + (C^4H^5)^3Ph = [(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)''Ph]Br.$

Bromure diatomique.... $(C^4H^4)''Br^2 + 2(C^4H^5)^3Ph = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''Ph^2]''Br^2.$

Traités par l'oxyde d'argent, ces deux bromures mettent en liberté les deux bases suivantes :

Base monoatomique..... $\left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^3(C^4H^4O^2)Ph] \\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Base diatomique ..... $\left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^6(C^4H^4)''Ph^2] \\ H^2\end{matrix}\right\} O^4.$

Ces deux substances sont très stables et capables de donner des sels bien définis.

COMPOSÉS DE PHOSPHAMMONIUM.

Le bromure monoatomique qui vient d'être mentionné, fixe un équivalent de triéthylphosphine et se convertit en bromure diatomique. Si la base phosphorée est remplacée par des monamines, il se produit une série de corps contenant à la fois de l'azote et du phosphore : ils sont composés d'une molécule de phosphonium, d'une d'ammonium, liées par une molécule diatomique. Les composés de phosphammonium connus jusqu'à présent ont été obtenus par l'action de l'ammoniaque, de l'éthylamine et de la triméthylamine sur un bromure monoatomique.

Bibromure de triéthyléthylène phosphammonium	$[(C^4H^5)^3(C^4H^4)''H^3PhAz]''Br^2$.
Bibromure de tétréthyléthylène phosphammonium	$[(C^4H^5)^4(C^4H^4)''H^2PhAz]Br^2$.
Bibromure de triméthyltriéthyléthylène phosphammonium	$[(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)''PhAz]Br^2$.

L'oxyde d'argent convertit ces bromures en bases aussi puissantes que la potasse et dont la formule est :

Dioxyde de triéthyléthylène phosphammonium	$\left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^3(C^4H^4)''H^3PhAz]''\\ H^2\end{matrix}\right\} O^4$.
Dioxyde de tétréthyléthylène phosphammonium	$\left.\begin{matrix}[(C^4H^5)^4(C^4H^4)''H^2PhAz]''\\ H^2\end{matrix}\right\} O^4$.
Dioxyde de triméthyltriéthyléthylène phosphammonium	$\left.\begin{matrix}[(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)''PhAz]''\\ H^2\end{matrix}\right\} O^4$.

Toutes ces substances forment des sels platiniques contenant 2 équivalents de bichlorure de platine.

B.—AMIDES.

Par le mot *amides*, les chimistes désignent une classe nombreuse de substances dérivant de l'ammoniaque par substitution; l'hydrogène est remplacé par des radicaux d'acides qui détruisent le caractère fondamental de l'ammoniaque, savoir, son affinité pour les acides. Les amides ont été souvent désignées comme des dérivés neutres de l'ammoniaque, d'une constitution semblable à celle des amines. Mais il faut remarquer immédiatement que la division des dérivés ammoniacaux en *amines* et en *amides* est essentiellement artificielle; il existe une transition graduée de ce groupe à l'autre, et il se trouve souvent des substances qu'il est difficile de classer. Si plusieurs amines forment des composés salins très faibles, dont quelques-uns sont décomposés par le simple contact de l'eau, des recherches récentes prouvent que dans plusieurs substances

considérées longtemps comme des amides bien définies, le caractère basique du composé primitif est loin d'être éteint, et que dans des circonstances spéciales, il peut se former avec les acides des combinaisons analogues aux sels ammoniacaux sous plusieurs rapports, mais relativement moins stables.

La manière dont se comportent les amines et les amides sous l'influence des agents de décomposition, est une marque de distinction caractéristique. Il existe fort peu de réactions dans lesquelles les amines abandonnent les radicaux qui leur ont donné naissance, tandis que les amides sont immédiatement dédoublées en ammoniaque et en radicaux oxygénés. Le procédé le plus simple pour distinguer une amine d'une amide consiste à faire bouillir le composé à essayer avec de la potasse : une amine ne s'altère pas; au contraire, une amide dégage de l'ammoniaque avec production d'un sel de potasse.

Presque toutes les amides sont artificielles; quelques-unes des réactions qui les engendrent peuvent servir à en former une grande variété.

A. — MONAMIDES.

Les *monamides* sont les amides dérivées d'une molécule d'ammoniaque. Comme les monamines, elles peuvent être classées en trois subdivisions, suivant le nombre d'équivalents d'hydrogène remplacés dans la molécule ammoniaque. Elles se divisent en :

α. Monamides primaires. β. Monamides secondaires. γ. Monamides tertiaires.

$$\left.\begin{matrix} A \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az. \qquad \left.\begin{matrix} A \\ B \\ H \end{matrix}\right\} Az. \qquad \left.\begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix}\right\} Az.$$

Les monamides primaires et secondaires sont cristallines, fusibles et volatiles, sans décomposition; les monamines tertiaires sont liquides et également volatiles sans décomposition.

α. *Monamides primaires.*

Parmi le nombre très considérable de substances appartenant à cette classe, nous choisirons les termes suivants, presque chacun d'eux représentant une série homologue.

Acétamide.....	$C^4H^5OAzO^2$	$= \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$	Az.
Chloracétamide.....	$C^4H^4ClAzO^2$	$= \left.\begin{matrix} C^4(H^2Cl) \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$	Az.
Trichloracétamide.....	$C^4H^2Cl^3AzO^2$	$= \left.\begin{matrix} C^4Cl^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$	Az.

Butyramide.....	$C^8H^9AzO^2$	=	$\left.\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.
Benzamide.....	$C^{14}H^7AzO^2$	=	$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.
Nitrobenzamide.....	$C^{14}H^6Az^2O^6$	=	$\left.\begin{matrix} C^{14}(H^4,AzO^4)O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.
Cinnamide.....	$C^{18}H^9AzO^2$	=	$\left.\begin{matrix} C^{18}H^7O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.
Anisamide.....	$C^{16}H^9AzO^4$	=	$\left.\begin{matrix} C^{16}H^7O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.
Cumaramide.....	$C^{18}H^7AzO^4$	=	$\left.\begin{matrix} C^{18}H^5O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.
Sulfophénylamide.....	$C^{12}H^7AzO^4S^2$	=	$\left.\begin{matrix} C^{12}H^5S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Les monamides ont une relation très simple avec les sels ammoniacaux des acides monobasiques, dont ils diffèrent par 2 équivalents d'eau en moins. Dans quelques cas elles peuvent être obtenues par une simple distillation des sels ammoniacaux.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ [H^4Az] \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \text{Az.}}_{\text{Acétamide.}}$$

Un meilleur procédé consiste à soumettre à l'action de la chaleur un mélange de sel de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque.

$$[H^4Az]Cl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Benzoate de potasse.}} = 2HO + KCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \text{Az.}}_{\text{Benzamide}}$$

Les éthers des acides monobasiques, traités par de l'ammoniaque, sont transformés en monamides.

$$H^3Az + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Butyrate d'éthyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \text{Az.}}_{\text{Butyramide.}}$$

A la température ordinaire, la réaction n'a lieu que par un contact

prolongé, mais sous pression et à une température de 110° à 120°, elle s'opère immédiatement.

De même les acides monobasiques anhydres (*anhydrides*) sont convertis en monamides par l'action de l'ammoniaque.

$$2H^3Az + \left.\begin{matrix}C^{18}H^7O^2\\C^{18}H^7O^2\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}C^{18}H^7O^2\\[H^4Az]\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}C^{18}H^7O^2\\H\\H\end{matrix}\right\} Az.$$

Acide cinnamique anhydre. — Cinnamate d'ammoniaque. — Cinnamide.

La préparation des monamides la plus générale et la plus rapide consiste à traiter, par le gaz ammoniac ou par le carbonate d'ammoniaque sec, les chlorures qui correspondent aux acides.

$$2H^3Az + (C^{16}H^7O^4)Cl = (H^4Az)Cl + \left.\begin{matrix}C^{16}H^7O^4\\H\\H\end{matrix}\right\} Az.$$

Chlorure d'anisyle. — Anisamide.

$$2H^3Az + (C^{12}H^5O^4S^2)Cl = [H^4Az]Cl + \left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^4S^2\\H\\H\end{matrix}\right\} Az.$$

Chlorure de sulfophényle. — Sulfophénylamide.

Les monamides primaires sont facilement converties en composés ammoniacaux des acides monobasiques par l'assimilation de 2 équivalents d'eau. La transformation est quelquefois effectuée par une simple ébullition avec de l'eau, elle l'est plus sûrement par le traitement des acides minéraux, ou plus vite encore par une ébullition avec la potasse.

c. Monamides secondaires.

Cette classe est très nombreuse ; elle peut être divisée en trois groupes, suivant la manière dont les 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés.

1° Substitution de deux radicaux d'acides monoatomiques, soit de la même nature, soit d'espèces différentes.

2° Substitution d'un radical d'acide monoatomique et d'un radical alcooliqué monoatomique.

3° Substitution d'un radical d'acide diatomique.

I. Comme exemples de la première subdivision, nous citerons :

$$\text{Diacétamide} \ldots\ldots\ldots\ldots\ C^8H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{Disulfophénylamide} \ldots\ldots\ C^{24}H^{11}AzO^8S^4 = \left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^4S^2\\C^{12}H^5O^4S^2\\H\end{matrix}\right\} Az.$$

Sulfophénylbenzamide..... $C^{26}H^{11}AzO^6S^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^4S^2 \\ C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Ces corps dérivent des monamides primaires par l'action des chlorures monoatomiques, l'acide chlorhydrique étant éliminé :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^4S^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Sulfophénylamide.}} + \underbrace{(C^{12}H^5O^4S^2)Cl}_{\text{Chlorure de sulfophényle.}} = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^4S^2 \\ C^{12}H^5O^4S^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Disulfophénylamide.}}.$$

Ou bien se produisent par l'action de l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque se séparant à l'état de chlorure d'ammonium :

$$\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right]}_{\text{Acétamide.}} + HCl = [H^4Az]Cl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Diacétamide.}}.$$

Les acides et les alcalis réagissent sur les monamides secondaires en éliminant l'ammoniaque et en reproduisant les radicaux acides qui leur avaient donné naissance.

II. Les exemples suivants appartiennent à la seconde subdivision des monamides secondaires ; dans ces substances, un des équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque est remplacé par un radical d'acide, l'autre par un radical alcoolique.

Méthylacétamide..... $C^6H^7AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Éthylacétamide..... $C^8H^9AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Phénylacétamide ..... $C^{16}H^9AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Phénylbutyramide..... ... $C^{20}H^{13}AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^8H^7O^2 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Phénylbenzamide..... $C^{26}H^{11}AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Phénylanisamide..... $C^{28}H^{13}AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{16}H^7O^4 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Phényloxaluramide..... $C^{18}H^9Az^3O^6 = \left.\begin{matrix} C^6H^3Az^2O^6 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Les substances appartenant à ce groupe s'obtiennent en soumettant les monamines primaires aux diverses réactions qui, avec l'ammoniaque, fournissent les monamides primaires. En se rappelant le grand nombre de monamines primaires que les procédés connus produisent, il doit être évident que le nombre des monamides secondaires peut être illimité. Mais elles sont peu connues et la seule monamine qui ait été étudiée dans ce but est la phénylamine.

Les exemples suivants démontrent la formation de ces substances :

Distillation des sels de monamines primaires.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,HCl}_{\text{Chlorhydrate de phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\K\end{matrix}\right\}O^{2}}_{\text{Acétate de potasse.}} = KCl + 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Phénylacétamide.}}$$

Traitement par les éthers.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Méthylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\}O^{2}}_{\text{Acétate d'éthyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}\\C^{4}H^{3}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Méthylacétamide.}}$$

Action des acides anhydres.

$$2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{8}H^{7}O^{2}\\C^{8}H^{7}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{2}}_{\text{Acide butyrique anhydre.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{8}H^{7}O^{2}\\[(C^{12}H^{5})H^{3}Az]\end{matrix}\right\}O^{2}}_{\text{Butyrate d'aniline.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{8}H^{7}O^{2}\\C^{12}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Phénylbutyramide.}}$$

Action des chlorures d'acides monobasiques.

$$2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{(C^{16}H^{7}O^{4})Cl}_{\text{Chlorure d'anisyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,HCl}_{\text{Chlorhydrate de phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\C^{16}H^{7}O^{4}\\H\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Phénylanisamide.}}$$

Enfin les monamines secondaires ont été obtenues par l'action des acides sur quelques monamines tertiaires.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{2}O^{2})''\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}O^{2}}_{\text{Acide acétique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{3}O^{2}\\H\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Éthylacétamide.}}$$

Ces substances peuvent probablement se produire en traitant les monamides primaires par les bromures et les iodures des radicaux alcooliques.

Les acides et les alcalis, en contact avec ces monamides secondaires,

régénèrent les acides et les monamines, dont les radicaux formaient une monamide.

III. Les membres du troisième groupe des monamides secondaires, ceux dans lesquels les 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par un radical acide diatomique, sont également désignés sous le nom d'*imides*. Les formules suivantes indiquent presque tous les composés de cette espèce actuellement connus :

Carbonylamide (acide cyanique)..... $C^2HAzO^2 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Sulfocarbonylamide (acide sulfocyanique)..... $C^2HAzS^2 = \left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Succinimide..... $C^8H^5AzO^4 = \left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Citraconimide..... $C^{10}H^5AzO^4 = \left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)''\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Pyrotartrimide..... $C^{10}H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix}(C^{10}H^6O^4)''\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Phtalimide..... $C^{16}H^5AzO^4 = \left.\begin{matrix}(C^{16}H^4O^4)''\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Camphorimide..... $C^{20}H^{15}AzO^4 = \left.\begin{matrix}(C^{20}H^{14}O^4)''\\H\end{matrix}\right\}Az.$

Quelques chimistes doublent les formules des monamides secondaires et considèrent les imides comme des diamides secondaires.

Succinimide..... $2C^8H^5AzO^4 = C^{16}H^{10}Az^2O^8 = \left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$

Phtalimide..... $2C^{16}H^5AzO^4 = C^{32}H^{10}Az^2O^8 = \left.\begin{matrix}(C^{16}H^4O^4)''^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$

Camphorimide..... $2C^{20}H^{15}AzO^4 = C^{40}H^{30}Az^2O^8 = \left.\begin{matrix}(C^{20}H^{14}O^4)''^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$

Toutefois cette opinion n'est appuyée par aucune donnée expérimentale.

Les imides représentent les sels ammoniacaux acides des acides bibasiques moins 4 équivalents d'eau.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\(H^4Az)H\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Succinate d'ammoniaque.}} - 4HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\H\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Succinimide.}}$$

Cette équation représente d'une manière générale la formation des imides; à l'exception de la carbonylamide, tous les composés mentionnés dans la liste précédente, peuvent être obtenus par la distillation des sels ammoniacaux acides.

Ils résultent également de l'action de l'ammoniaque sur les acides anhydres bibasiques :

$$\underbrace{3H^3Az + 2[(C^8H^4O^4)''O^2]}_{\text{Acide succinique anhydre.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)'' \\ (H^4Az)^2\end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Succinate d'ammoniaque.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)'' \\ H\end{matrix}\right\} Az.}_{\text{Succinimide.}}$$

L'action de la chaleur sur les acides monamidiques primaires et sur les diamides primaires engendre des monamides secondaires. Comme exemple de cette réaction, la production de la succinimide peut être citée :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^8H^4O^4)''H^2Az] \\ H\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide succinamique.}} = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)'' \\ H\end{matrix}\right\} Az.}_{\text{Succinimide.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Succinyldiamide (succinamide).}} = H^3Az + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^4O^4 \\ H\end{matrix}\right\} Az.}_{\text{Succinimide.}}$$

L'acide cyanique (carbonylamide) a été obtenu par la décomposition d'une diamine sous l'influence d'agents capables de fixer l'ammoniaque. L'urée, distillée avec de l'acide phosphorique anhydre, donne de l'acide cyanique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Urée.}} = H^3Az + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2) \\ H\end{matrix}\right\} Az.}_{\text{Acide cyanique.}}$$

L'acide cyanique est aussi produit par l'action de la chaleur sur l'acide cyanurique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)^{3''} \\ H^3\end{matrix}\right\} Az^3}_{\text{Acide cyanurique.}} = 3\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}(C^2O^2) \\ H\end{matrix}\right\} Az.\right]}_{\text{Acide cyanique.}}$$

Beaucoup de monamides secondaires présentent les caractères d'acides faibles, elles sont capables d'échanger leur équivalent d'hydrogène non remplacé contre des métaux. Mélangées avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent, elles peuvent donner des sels bien définis.

Sous l'influence des acides et des bases, ces substances reproduisent de l'ammoniaque et les acides dont elles étaient dérivées.

γ. *Monamides tertiaires.*

Dans ces monamides, des radicaux sont substitués aux 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque. Cette substitution peut s'accomplir par des moyens très variés.

I. *Substitution de trois radicaux d'acides.*

Sulfophénylbenzamide..... $C^{40}H^{15}AzO^8S^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^4S^2 \\ C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\}$ Az.

Acétylsulfophénylbenzamide.... $C^{30}H^{13}AzO^8S^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{12}H^5O^4S^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\}$ Az.

Sulfophénylbenzoïlcuminamide . $C^{46}H^{21}AzO^8S^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^4S^2 \\ C^{14}H^5O^2 \\ C^{20}H^{11}O^2 \end{matrix}\right\}$ Az.

Jusqu'à présent aucun composé n'a été produit, dans lequel 3 équivalents d'hydrogène soient remplacés par 3 équivalents d'un même radical d'acide. Les corps qui viennent d'être formulés ont été obtenus en faisant réagir les chlorures correspondants aux acides monobasiques sur les composés argentiques des monamines secondaires.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^4S^2 \\ C^{14}H^5O^2. \\ Ag \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Sulfophénylbenzoïl-argentamide.}} + \underbrace{(C^{20}H^{11}O^2)Cl}_{\text{Chlorure de cuminyle.}} = AgCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^4S^2 \\ C^{14}H^5O^2 \\ C^{20}H^{11}O^2 \end{matrix}\right\} Az.}_{\text{Sulfophénylbenzoïl-cuminamide.}}$$

Les alcalis détruisent ces composés en dégageant de l'ammoniaque et en reproduisant les acides des radicaux.

II. *Substitution de deux radicaux d'acides et d'un radical alcoolique.*

Ce groupe est très restreint jusqu'à présent.

Éthyldiacétamide..... $C^{12}H^{11}AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\}$ Az.

Phényldibenzamide..... $C^{40}H^{15}AzO^4 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\}$ Az.

Une méthode généralement employée pour former ces amides consiste à traiter les monamides secondaires par les chlorures correspondant aux acides monobasiques.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Phénylbenzamide.}} + \underbrace{(C^{14}H^5O^2)Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} H^{12}H^5 \\ C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} Az.}_{\text{Phényldibenzamide.}}$$

L'éthyldiacétamide a été obtenue par une réaction un peu exceptionnelle qui pourrait être généralisée : l'action de l'acide acétique anhydre

sur le cyanure d'éthyle, lequel peut lui-même être considéré comme une monamide tertiaire.

$$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\ C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = 2CO^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\ C^4H^3O^2\\ C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}Az.$$

Cyanate d'éthyle (éthylcarbonylamide). — Acide acétique anhydre. — Éthyldiacétamide.

Au contact des alcalis, ces composés reproduisent les monamines et les acides des radicaux dont ils dérivent.

Les monamides tertiaires contenant un équivalent de radical d'acide et 2 équivalents de radicaux alcooliques, ne sont pas encore connus ; cependant il existe plusieurs réactions pour les produire. Ils peuvent certainement se former, soit par l'action des chlorures d'acides sur les monamines secondaires, soit en faisant réagir un excès d'iodure alcoolique sur des monamides primaires.

III. *Substitution d'un radical acide monoatomique et d'un radical acide diatomique.*

Le seul composé de cette espèce est la

Succinylsulfophénylamide..... $C^{20}H^9AzO^8S^2 = \left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ C^{12}H^5O^4S^2\end{matrix}\right\}Az.$

qui est le résultat de la réaction du chlorure de sulfophényle sur la succinimide.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Succinimide.}} + (C^{12}H^5O^4S^2)Cl = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ C^{12}H^5O^4S^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Succinylsulfophénylamide.}}$$

IV. *Substitution d'un radical d'acide diatomique et d'un radical alcoolique.*

Ce groupe est le plus nombreux parmi les monamides tertiaires.

Cyanate d'éthyle (éthyle carbonylamide). $C^6H^5AzO^2 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}Az.$

Cyanate de phényle. ..... $C^{14}H^5AzO^2 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az.$

Sulfocyanure de phényle..... $C^{14}H^5AzS^2 = \left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az.$

Phénylsuccinimide..... $C^{20}H^9AzO^4 = \left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az.$

Phénycitraconimide..... $C^{22}H^9AzO^4 = \left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az.$

Phénylphtalimide..... $C^{28}H^9AzO^4 = \left.\begin{matrix}C^{16}H^4O^4\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az.$

Phénylcamphorimide..... $C^{32}H^{19}AzO^4 = \left.\begin{matrix}C^{20}H^{14}O^4\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az.$

S'il est vrai que quelques monamides secondaires peuvent être regardées comme des diamides secondaires, les monamides tertiaires correspondantes devront être classées avec les diamides tertiaires.

Les monamides appartenant à cette subdivision ont été obtenues de plusieurs manières. Le cyanate d'éthyle et ses homologues naissent facilement de l'action des sulfovinates sur le cyanate de potasse (carbonylpotassamide).

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ K\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Cyanate de potasse.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ K\end{matrix}\right\}(SO^4)^2}_{\text{Sulfovinate de potasse.}} = \left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}(SO^4)^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2O^2\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Cyanate d'éthyle.}}$$

Les composés du phényle sont engendrés en soumettant les diamides secondaires, la diphénylcarbonyldiamide et la diphénylsulfocarbonyldiamide, à l'action d'agents capables de fixer la phénylamine, tels que les acides anhydres, les chlorures, etc.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ (C^{12}H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Carbonyldiphényldiamide.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylcarbonylamide.}}$$

Les réactions suivantes sont plus générales.

Réaction des chlorures diatomiques sur les monamines primaires.

$$3\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H^2\end{matrix}\right\}Az\right]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{(C^8H^4O^4)''Cl^2}_{\text{Bichlorure de succinyle.}} = 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H^2\end{matrix}\right\}Az,HCl\right]}_{\text{Chlorhydrate de phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Phénylsuccinimide.}}$$

Réaction des acides diatomiques hydratés sur les monamines primaires.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Acide citraconique.}} = 4HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Phénylcitraconimide.}}$$

Réaction des acides anhydres sur les monamines primaires.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{(C^{16}H^4H^4)''O^2}_{\text{Acide phtalique anhydre.}} = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ (C^{16}H^4O^4)''\end{matrix}\right\}Az.}_{\text{Phénylphtalimide.}}$$

Les monamides appartenant à cette classe, ayant été en partie produites par la phénylamine (aniline), sont encore désignées sous le nom d'*anides*. Ainsi la phénylsuccinimide est appelée succinanile, etc.

Les alcalis convertissent les monamides en monamines primaires,

tandis que les acides des radicaux forment des sels avec les alcalis employés.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)\\(C^4H^5)\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + 2(KO,HO) = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Éthylamine}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\K^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Carbonate de potasse.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\(C^{20}H^{14}O^4)''\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylcamphorimide.}} + 2(KO,HO) = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{20}H^{14}O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Camphorate de potasse.}}.$$

Traitées par l'ammoniaque ou par des monamines, ces monamides peuvent devenir des diamines ou des diamidés.

$$H^3Az + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^4H^5\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Éthylurée.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2S^2)\\(C^{12}H^5)\end{matrix}\right\}Az}_{\begin{matrix}\text{Sulfocyanure}\\\text{de phényle.}\end{matrix}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2S^2)\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\begin{matrix}\text{Diphénylsulfocarbonyl-}\\\text{diamide.}\end{matrix}}.$$

D'autres monamides soumises à l'action de l'ammoniaque forment des combinaisons d'ammonium et d'acides amidiques.

$$H^3Az + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\(C^{16}H^4O^4)''\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylphtalimide.}} + 2HO = [(C^{12}H^5)]\ \underbrace{(C^{16}H^4O^4)''\left.\begin{matrix}[HAz]\\[H^4Az]\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Phénylphtalamate d'ammonium.}}.$$

V. *Substitution de radicaux triatomiques.*

Nous traiterons ici du groupe nombreux des *nitriles*. L'origine des nitriles et leur manière de se comporter sous l'influence des réactifs ressemblent, dans beaucoup de circonstances, aux monamides en général. Ils présentent en outre plusieurs caractères qui leur sont propres, aussi leur place dans cette classification n'est pas définitivement établie.

Formonitrile, formilamide (acide cyanhydrique).	C^2HAz	$= (C^2H)''',Az$.
Acétonitrile, vinylamide	C^4H^3Az	$= (C^4H^3)''',Az$.
Propionitrile, allylamide	C^6H^5Az	$= (C^6H^5)''',Az$.
Benzonitrile	$C^{14}H^5Az$	$= C^{14}H^5)''',Az$.
Cumonitrile	$C^{20}H^{11}Az$	$= C^{20}H^{11})''',Az$.

Les nitriles dérivent des sels ammoniacaux des acides monobasiques ou des monamides par la perte de 4 ou de 2 équivalents d'eau :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\[H^4Az]\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}} = 4HO + \underbrace{(C^4H^3)''',Az}_{\text{Acétonitrile.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Acétamide.}} = 2HO + \underbrace{(C^4H^3)''',Az.}_{\text{Acétonitrile.}}$$

Les nitriles peuvent être obtenus par la distillation d'un sel ammoniacal ou d'une monamide, mais leur préparation réussit mieux en soumettant une monamide à l'action de l'acide phosphorique anhydre ou à celle du perchlorure de phosphore. Le premier de ces réactifs est converti en acide pyrophosphorique, tandis que l'autre, transformé en acide chloroxyphosphorique, se dégage à l'état d'oxychlorure de phosphore et d'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5O^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Propionamide.}} + PhO^5 = PhO^52HO + \underbrace{(C^6H^5)''',Az.}_{\text{Propionitrile.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Benzamide.}} + PhCl^5 = 2HCl + PhCl^3O^2 + \underbrace{C^{14}H^5)''',Az.}_{\text{Benzonitrile.}}$$

En représentant les nitriles comme des monamides, il faut supposer la présence de radicaux triatomiques :

$$(C^2H)''', (C^4H^3)''', (C^6H^5)''', (C^{14}H^5)''', \text{ etc.}$$

Ces radicaux existent dans une série de chlorures et de bromures, et même dans des combinaisons oxygénées :

Bromoforme	$(C^2H)''',Br^3.$
Tribromure de vinyle	$(C^4H^3)''',Br^3.$
Tribromure d'allyle	$(C^6H^5)''',Br^3.$
Glycérine	$\left.\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^6.$

Quelques-uns de ces bromures peuvent être convertis en nitriles par l'action de l'ammoniaque. Ainsi, d'un mélange de bromure et d'ammoniaque soumis à une certaine pression, naissent les acides cyanhydrique et bromhydrique :

$$H^3Az + (C^2H)''',Br^3 = 3HBr + (C^2H)''',Az$$

qui, étant formés en présence d'un excès d'ammoniaque, donnent du cyanure et du bromure d'ammonium.

Les autres nitriles peuvent être obtenus au moyen de composés cyanurés. Le propionitrile se forme facilement par la distillation d'un cyanure avec le sulfovinate de potasse :

$$\underbrace{KC^2Az}_{\substack{\text{Cyanure}\\\text{de potassium.}}} + \left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\}(SO^4)^2 = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}(SO^4)^2 + \underbrace{C^6H^5Az.}_{\substack{\text{Propio-}\\\text{nitrile.}}}$$

Comme les molécules hypothétiques des nitriles n'ont pas encore été transportées dans des composés d'une constitution moins équivoque, il est à supposer qu'ils sont construits sur le type chlorure de sodium.

Formonitrile.....	C^2HAz	=	HC^2Az	Acide cyanhydrique.
Acétonitrile.....	C^4H^3Az	=	$(C^2H^3)C^2Az$	Cyanure de méthyle.
Propionitrile.....	C^6H^5Az	=	$(C^4H^5)C^2Az$	Cyanure d'éthyle.
Benzonitrile.....	$C^{14}H^5Az$	=	$(C^{12}H^5)C^2Az$	Cyanure de phényle.

Les nitriles ne dégagent leur cyanogène qu'à une température élevée et sous l'influence de puissants agents, le potassium par exemple. Les acides et les alcalis les métamorphosent en ammoniaque et en sels des acides dont ils sont dérivés.

B. — DIAMIDES.

Les diamides dérivent de 2 molécules d'ammoniaque, elles ont avec les monamides la même relation que celle qui existe entre les diamines et les monamines. Elles peuvent être divisées en *diamides primaires, secondaires* et *tertiaires :*

α. Diamides primaires.	β. Diamides secondaires.	γ. Diamides tertiaires.
$\left.\begin{matrix}A^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$	$\left.\begin{matrix}A^2\\B^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$	$\left.\begin{matrix}A^2\\B^2\\C^2\end{matrix}\right\}Az^2.$

Il suffit de voir ces formules pour supposer l'existence de plusieurs classes et subdivisions intermédiaires suivant la nature des radicaux substituants.

α. Diamides primaires.

Dans ce groupe de diamides, 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par une molécule d'acide diatomique :

Oxamide (oxalyldiamide).....	$C^4H^4Az^2O^4$	=	$\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$	
Succinamide (succinyldiamide).....	$C^8H^8Az^2O^4$	=	$\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$	
Furfuramide (furfuryldiamide).....	$C^8H^6Az^2O^4$	=	$\left.\begin{matrix}(C^8H^2O^4)\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$	
Camphoramide (camphoryldiamide)..	$C^{20}H^{18}Az^2O^4$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{20}H^{14}O^4)\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2.$	

Les diamides primaires correspondent aux sels ammoniacaux neutres

des acides bibasiques, dont elles diffèrent par l'élimination de 4 équivalents d'eau :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\ [H^4Az]^2\end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Oxalate d'ammoniaque.}} - 4HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Oxamide.}}.$$

Elles sont fréquemment obtenues par la simple distillation des sels ammoniacaux neutres à acides bibasiques. L'oxalate d'ammoniaque soumis à la distillation donne, comme produit principal, de l'oxamide. Cette amide, la première qui ait été obtenue, le fut par ce procédé.

Les éthers neutres des acides bibasiques, traités par un excès d'ammoniaque, sont promptement convertis en diamides primaires :

$$2H^3Az + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ (C^4H^5)^2\end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Éther oxalique.}} = 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\} O^2\right]}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Oxamide.}}.$$

$$2H^3Az + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ (C^4H^5)^2\end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Éther succinique.}} = 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\end{matrix}\right\} O^2\right]}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Succinamide.}}.$$

L'ammoniaque et les acides bibasiques anhydres engendrent également des diamides primaires :

$$\underbrace{2H^3Az + (C^{20}H^{16}O^4)''O^2}_{\text{Acide camphorique anhydre.}} = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{20}H^{16}O^4)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Camphoramide.}}$$

Il est probable que dans des circonstances favorables, l'ammoniaque et les chlorures diatomiques produisent les mêmes diamides :

$$\underbrace{4H^3Az + (C^8H^4O^4)''Cl^2}_{\text{Chlorure de succinyle.}} = 2([H^4Az]Cl) + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Succinamide.}}.$$

Cette réaction, qui n'a pas encore été étudiée, est analogue à celle du gaz chloroxycarbonique sur l'ammoniaque, qui fournit de l'urée.

Sous l'influence des acides et des alcalis, les diamides primaires se dédoublent en ammoniaque et en acides basiques.

β. *Diamides secondaires.*

Les membres de ce groupe connus jusqu'à présent sont généralement formés par la réunion d'un radical d'acide diatomique et de deux radicaux alcooliques monoatomiques.

Les diamides suivantes peuvent être citées comme exemples :

Diphénylcarbamide (diphénylcarbonyldiamide)	$C^{26}H^{12}Az^2O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$.
Dinaphtylsulfocarbamide	$C^{42}H^{16}Az^2S^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\(C^{20}H^7)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$.
Diéthyloxamide	$C^{12}H^{12}Az^2O^4$	$\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\(C^4H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$.
Diphényloxamide	$C^{28}H^{12}Az^2O^4$	$\left.\begin{matrix}C^4O^4\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$.
Diphénylsuccinamide	$C^{32}H^{16}Az^2O^4$	$\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$.

Les monamines primaires donnent des diamides secondaires, lorsqu'elles sont soumises à la réaction qui transforme l'ammoniaque en monamide primaire.

1. *Distillation des composés de monamines primaires avec les acides bibasiques.*

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)\\[C^{12}H^5,H^3Az]^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Oxalate de phénylamine.}} = 4HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Diphényloxamide.}}.$$

2. *Action des monamines primaires sur les éthers des acides bibasiques.*

$$\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right]}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Éther oxalique.}} = \underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2\right]}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\(C^4H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Diéthyloxamide.}}.$$

3. *Action des acides anhydres bibasiques sur les monamines primaires.*

$$\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C^{20}H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right]}_{\text{Naphtylamine.}} + \underbrace{2(CS^2)''}_{\substack{\text{Sulfure}\\\text{de carbone.}}} = 2HS + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2S^2)''\\(C^{20}H^7)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\substack{\text{Dinaphtylsulfo-}\\\text{carbamide.}}}.$$

4. *Action des chlorures de radicaux d'acides bibasiques sur les monamines primaires.*

$$\underbrace{4\left[\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{(C^2O^2)''Cl^2}_{\substack{\text{Gaz}\\\text{chloroxycarbonique.}}} = \underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,HCl\right]}_{\substack{\text{Chlorhydrate}\\\text{de phénylamine.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Diphénylcarbamide}}.$$

Au contact des acides et des bases, ces diamides régénèrent des monamines et acides bibasiques. Quelques chimistes classent avec les diamides secondaires quelques monamides secondaires :

Succinamide.... $\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)^{2''}\\H\end{matrix}\right\}Az^2$ Disuccinyldiamide.

Citraconimide... $\left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)''\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)^{2''}\\H\end{matrix}\right\}Az^2$ Dicitraconyldiamide.

Phtalimide..... $\left.\begin{matrix}(C^{16}H^4O^4)''\\H^4\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(C^{16}H^4O^4)^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$ Diphtalyldiamide.

Cette théorie demande à être étudiée, car elle n'est appuyée que par l'analogie, l'expérience ne l'ayant pas encore vérifiée. Il existe un groupe de composés qui occupent une position intermédiaire entre les diamides primaires et secondaires. L'urée perd entièrement son caractère lorsqu'elle échange un équivalent d'hydrogène contre un équivalent de radical acide monoatomique ; elle est convertie en une diamide dans laquelle 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par un radical d'acide diatomique, et le troisième par un radical d'acide monoatomique :

Acétylurée..... $C^6H^6Az^2O^4 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^4H^3O^2)\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2.$

Butyrylurée..... $C^{10}H^{10}Az^2O^4 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^8H^7O^2)\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2.$

Valérylurée..... $C^{12}H^{12}Az^2O^4 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^{10}H^9O^2\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2.$

Benzoïlurée..... $C^{16}H^8Az^2O^4 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^{14}H^5O^2\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2.$

Ces urées sont formées par l'action des chlorures d'acide sur l'urée :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{(C^4H^3O^2)Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\C^4H^3O^2\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Acétylurée.}}.$$

Un autre composé de la même classe, la phényloxalyldiamide, est produit par l'action des acides sur la cyanaphénylamine :

Phényloxalyldiamide (phényloxamide)..... $C^{16}H^8Az^2O^4 = \left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\(C^{12}H^5)\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2.$

$$2\left[\begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,C^{2}Az\Big] + 4HO + 2HCl = \begin{matrix}C^{12}H^{5}\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az,HCl + [H^{4}Az]Cl$$

Cyanaphénylamine. — Chlorhydrate de phénylamine.

$$+ \begin{matrix}C^{4}O^{4}\\C^{12}H^{5}\\H^{3}\end{matrix}\Big\}Az^{2}.$$

Phényloxamide.

En même temps, de l'oxamide et de la diphényloxamide prennent naissance.

γ. *Diamides tertiaires.*

Les diamides tertiaires peuvent naître dans un grand nombre de réactions, mais jusqu'à présent ce groupe est peu nombreux; les corps qui le composent sont presque tous indiqués dans le tableau suivant :

Trisuccinamide	$C^{24}H^{12}Az^{2}O^{12}$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{8}H^{4}O^{4})''\\(C^{8}H^{4}O^{4})''\\(C^{8}H^{4}O^{4})''\end{matrix}\right\}Az^{2}$.
Succinyldisulfophényldibenzoïldiamide	$C^{60}H^{24}Az^{2}O^{16}S^{4}$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{8}H^{4}O^{4})''\\(C^{12}H^{5}O^{4}S^{2})^{2}\\(C^{14}H^{5}O^{2})^{2}\end{matrix}\right\}Az^{2}$.
Diphénylcarbonyloxalyldiamide	$C^{30}H^{10}Az^{2}O^{6}$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{2}O^{2})''\\(C^{4}O^{4})''\\(C^{12}H^{5})^{2}\end{matrix}\right\}A^{2}$.
Hydrobenzamide	$C^{42}H^{18}Az^{2}$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{14}H^{6})''\\(C^{14}H^{6})''\\(C^{14}H^{6})''\end{matrix}\right\}Az^{2}$?
Furfuramide	$C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{4}O^{2})''\\(C^{10}H^{4}O^{2})''\\(C^{10}H^{4}O^{2})''\end{matrix}\right\}Az^{2}$.
Hydrosalycilamide	$C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{14}H^{6}O^{2})''\\(C^{14}H^{6}O^{2})''\\(C^{14}H^{6}O^{2})''\end{matrix}\right\}Az^{2}$.
Hydranisamide	$C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6}$	=	$\left.\begin{matrix}C^{16}H^{8}O^{2}\\C^{16}H^{8}O^{2}\\C^{16}H^{8}O^{2}\end{matrix}\right\}Az^{2}$.

La phénylaconitimide et la phénylcitrimide peuvent être ajoutées à ce groupe :

Phénylaconitimide	$C^{36}H^{14}Az^{2}O^{6}$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^{3}O^{6})'''\\(C^{12}H^{5})^{2}\\H\end{matrix}\right\}Az^{2}$.
Phénylcitrimide	$C^{36}H^{16}Az^{2}O^{8}$	=	$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^{5}O^{8})'''\\(C^{12}H^{5})^{2}\\H\end{matrix}\right\}Az^{2}$.

Les réactions dans lesquelles se produisent les diamides tertiaires sont indiquées par les équations suivantes :

$$2\left[\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ Ag\end{matrix}\right\}Az\Big] + C^8H^4O^4)''Cl^2 = 2AgCl + \left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ (C^8H^4O^4)''\\ (C^8H^4O^4)''\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Succinylargentamide. — Bichlorure de succinyle. — Trisuccinamide.

$$2\left[\begin{matrix}C^{12}H^5O^4S^2\\ C^{14}H^5O^2\\ Ag\end{matrix}\right\}Az\Big] + (C^8H^4O^4)''Cl^2 = 2AgCl + \left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ (C^{12}H^5O^4S^2)^2\\ (C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Sulfophénylbenzoïlargentamide. — Bichlorure de succinyle. — Succinyldisulfophényldibenzoïldiamide.

$$C^{30}H^{13}Az^5 + 6HO + 3HCl = 3([H^4Az]Cl) + \left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ (C^4O^4)''\\ (C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Dicyanmélaniline. — Diphénylcarbonyloxalyldiamide.

L'hydrobenzamide, la furfuramide, l'hydrosalicylamide, et l'hydranisamide, naissent de l'action de l'ammoniaque sur les aldéhydes benzoïque, furfurique, salicilique et anisique. Ces réactions sont parfaitement expliquées par l'équation suivante, qui représente la formation de l'hydrobenzamide :

$$2H^3Az + 3C^{14}H^6O^2 = 6HO + \left.\begin{matrix}(C^{14}H^6)''\\ (C^{14}H^6)''\\ (C^{14}H^6)''\end{matrix}\right\}Az^2.$$

Huile d'amandes amères. — Hydrobenzamide.

La phénylcitrimide (diphénylcitryldiamide) a été obtenue par l'action de la phénylamine sur l'acide citrique :

$$2\left[\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^8)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}O^6 = 6HO + \left.\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\ (C^{12}H^5)^2\\ H\end{matrix}\right\}Az^2$$

Phénylamine. — Acide citrique. — Diphénylcitryldiamide.

La phénylaconitimide est formée d'une manière semblable.

Si la théorie qui consiste à doubler les formules des monamides primaires et secondaires est adoptée, elle devra s'étendre aux monamines tertiaires correspondantes, qui seront ainsi converties en diamides tertiaires :

Phénylsuccinimide . . $\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)^{2\prime\prime}\\ (C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2$ Diphényldisuccinyldiamide.

Phénylcitraconimide. $\left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)''\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)^{2\prime\prime}\\ (C^{12}H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2$ Diphényldicitraconyldiamide

Phénylphtalimide . . . $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ (C^{16}H^4O^4)''\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(C^{12}H^5))^2\\ (C^{16}H^4O^4)^{2\prime\prime}\end{matrix}\right\}Az^2$ Diphényldiphtalyldiamide.

L'acide azoteux agit sur les amides de la même manière que sur les amines. Ainsi l'acétamide donne de l'acide acétique, de l'eau et de l'azote :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + AzO^3 = HO + 2Az + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

La réaction de l'acide azoteux sur les amides peut prendre un caractère très différent, si ces substances sont en dissolution dans l'alcool ou l'éther. Dans ce cas, l'azote n'est pas éliminé; le changement réside simplement dans la substitution de 3 équivalents d'hydrogène du composé primitif par l'azote de l'acide azoteux : l'azote entre dans le nouveau dérivé, et l'oxygène se combine avec l'hydrogène pour former de l'eau.

L'équation suivante représente la transformation de la phénylamine :

$$\underbrace{2(C^{12}H^7Az)}_{\text{Phénylamine.}} + AzO^3 = 3HO + \underbrace{C^{24}H^{11}Az^3}_{\text{Nouveau dérivé.}}.$$

Ce corps remarquable est évidemment dérivé de 2 molécules d'ammoniaque, dans lesquelles 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par du phényle et 3 par l'azote, qui, entrant comme un élément de substitution triatomique, unit 2 molécules du composé primitif :

Nitrile diphényldiamide ..... $\left.\begin{matrix} (Az)''' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az^2.$

Cette formule montre que ce nouveau composé correspond, par sa composition et par sa formation, à la diamine produite par l'action du chloroforme sur la phénylamine :

Formyldiphényldiamide ..... $\left.\begin{matrix} (C^2H)''' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az^2.$

La nitrophénylamine et probablement toutes les autres monamines primaires engendrent de semblables dérivés. Le dérivé de la nitrophénylamine est la nitrildinitrophényldiamide :

Nitrildinitrophényldiamide ..... $\left.\begin{matrix} (Az)''' \\ [C^{12}(H^4,AzO^4)]^2 \\ H \end{matrix}\right\}^2.$

C. — TRIAMIDES.

Les amides correspondant à 3 molécules d'ammoniaque sont si peu nombreuses, que cette subdivision est à peine nécessaire.

La seule triamide primaire connue est la citramide :

Citryltriamide (citramide) ..... $C^{12}H^{11}Az^3O^8 = \left.\begin{matrix} (C^{12}H^5O^8)''' \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3.$

Elle est formée par l'action de l'ammoniaque sur l'éther citrique :

$$3H^3Az + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Éther citrique.}} = 3\underbrace{\left[\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2\right]}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}_{\text{Citryltriamide.}}.$$

Le groupe des triamides secondaires est représenté par deux termes : la phosphanilide et la phénylcitramide :

Phosphoryltriphényltriamide (phosphanilide). $C^{36}H^{18}Az^3PhO^2 = \left.\begin{matrix}(PhO^2)'''\\(C^{12}H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3.$

Citryltriphényltriamide (phénylcitramide).. $C^{48}H^{23}Az^3O^8 = \left.\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\(C^{12}H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3.$

Ces deux triamides naissent du contact de la phénylamine avec l'oxychlorure de phosphore ou avec l'acide citrique :

$$6\underbrace{\left[\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{(PhO^2)'''Cl^3}_{\substack{\text{Oxychlorure de phosphore}\\\text{(trichlorure de phosphoride).}}} = 3\underbrace{\left[\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,HCl\right]}_{\substack{\text{Chlorhydrate}\\\text{de phénylamine.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(PhO^2)'''\\(C^{12}H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}_{\substack{\text{Phosphoryltriphé-}\\\text{nyltriamide.}}}.$$

$$3\underbrace{\left[\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Acide citrique.}} = 6HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\(C^{12}H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}_{\text{Citryltriphényltriamide.}}.$$

L'acide cyanurique et l'éther cyanurique, rapportés à l'ammoniaque, se présentent également comme des triamides secondaires.

Acide cyanurique..... $C^6H^3Az^3O^6 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)^{3/}\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3.$

Éther cyanurique..... $C^{18}H^{15}Az^3O^6 = \left.\begin{matrix}(C^2O^2)^{3/}\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}Az^3.$

PHOSPHIDES.

L'analogie remarquable qui existe entre les dérivés de l'ammoniaque et ceux des hydrogènes phosphoré, arsénié et antimonié, a déjà été démontrée en étudiant les dérivés basiques de ces composés. Il est très probable que les progrès de la science réaliseront peu à peu, dans les séries phosphorées, arséniées et antimoniées, tous les termes connus dans le groupe azoté. Jusqu'à présent il n'existe que deux composés phosphorés correspondant aux amides, et qui, par conséquent, doivent être appelés *phosphides*. C'est le chloracétyphide et le tribenzoïlphosphide :

Trichloracétylphosphide (chloracétyphide)..... $C^4H^2Cl^3PhO^2 = \left.\begin{matrix}C^4Cl^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}Ph.$

Tribenzoïlphosphide..... $C^{42}H^{15}PhO^6 = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}$ Ph.

Ces phosphides s'obtiennent en faisant réagir le chlorure de trichloroacétyle et le chlorure de benzoïle sur l'hydrogène phosphoré :

$$\underbrace{H^3Ph}_{\text{Hydrogène phosphoré.}} + \underbrace{(C^4Cl^3O^2)Cl}_{\text{Chlorure de trichloroacétyle.}} = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4Cl^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}\text{Ph.}}_{\text{Trichloracétylphosphide.}}$$

$$\underbrace{H^3Ph}_{\text{Hydrogène phosphoré.}} + 3\underbrace{[(C^{14}H^5O^2)Cl]}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} = 3HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}\text{Ph.}}_{\text{Tribenzoïlphosphide.}}$$

AMIDES MÉTALLIQUES.

Un grand nombre d'amines et d'amides possèdent la propriété d'échanger contre des métaux leur hydrogène typique non remplacé, formant ainsi une nouvelle classe d'amides mixtes, dont plusieurs ont été étudiées précédemment. La plupart de ces corps naissent des mêmes réactions qui convertissent les acides ordinaires en composés salins.

Amides métalliqués secondaires.

Benzoïlmercuramide (benzamidate de mercure).. $C^{14}H^6HgAzO^2 = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\Hg\\H\end{matrix}\right\}$ Az.

Sulfophénylargentamide (sulfophénylamidate d'argent)..... $C^{12}H^6AgAzO^4S^2 = \left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^4S^2\\Ag\\H\end{matrix}\right\}$ Az.

Acétylzincamide (acétamidate de zinc)..... $C^4H^4ZnAzO^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Zn\\H\end{matrix}\right\}$ Az.

Phénylzincamide..... $C^{12}H^6ZnAz = \left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\Zn\\H\end{matrix}\right\}$ Az.

Oxacétylargentamide (acétamate d'argent)..... $C^4H^4AgAzO^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^4\\Ag\\H\end{matrix}\right\}$ Az.

Oxybenzoïlcupramide (benzamate de cuivre).... $C^{14}H^6CuAzO^4 = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\Cu\\H\end{matrix}\right\}$ Az.

Les deux derniers composés doivent être plutôt considérés comme des sels d'acides amidiques.

Amides métalliques tertiaires.

a. Deux radicaux acides monoatomiques et un métal :

Sulfophénylbenzoïlargentamide..... $C^{26}H^{10}AgAzO^6S^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5O^4S^2 \\ C^{14}H^5O^2 \\ Ag \end{matrix}\right\}Az.$

Diéthylzincamide..... $C^8H^{10}ZnAz = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ Zn \end{matrix}\right\}Az.$

Oxacétylbenzoïlargentamide (hippurate d'argent). $C^{18}H^8AgAzO^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^4 \\ C^{14}H^5O^2 \\ Ag \end{matrix}\right\}Az.$

Benzoïlsalicylargentamide (benzoïlsalicylamate d'argent)..... $C^{28}H^{10}AgAzO^6 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^4 \\ Ag \end{matrix}\right\}Az.$

Les deux dernières amides peuvent être également rapportées aux acides amidiques.

b. Un radical acide diatomique et un métal :

Carbonylpotassimide (cyanate de potasse)..... $C^2KAzO^2 = \left.\begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ K \end{matrix}\right\}Az.$

Sulfocarbonylplombamide (sulfocyanate de plomb).. $C^2PbAzS^2 = \left.\begin{matrix} (C^2S^2)'' \\ Pb \end{matrix}\right\}Az.$

Sulfocarbonylargentamide (succinimidate d'argent). $C^8H^4AgAzO^4 = \left.\begin{matrix} (C^8H^4O^4)'' \\ Ag \end{matrix}\right\}Az.$

Diamides métalliques.

Cette classe est peu connue.

Oxalyldizincodiamide..... $C^4H^2Zn^2Az^2O^4 = \left.\begin{matrix} (C^4O^4)'' \\ Zn^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az^2.$

Si la succinimide est considérée comme une diamide, une constitution semblable doit être attribuée à la succinylargentamide ($C^8H^4AgAzO^4$) :

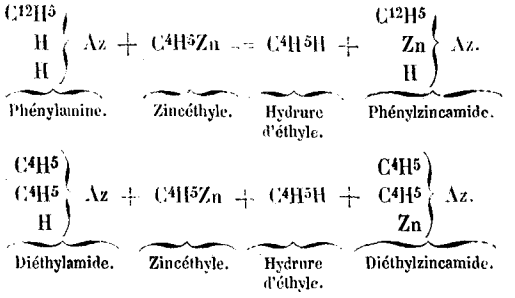
Disuccinyldiargentodiamide..... $C^{16}H^8Ag^2Az^2O^8 = \left.\begin{matrix} (C^8H^4O^4)^{2''} \\ Ag^2 \end{matrix}\right\}Az^2.$

Triamides métalliques.

Les cyanurates appartiennent à ce groupe, si l'acide cyanurique peut être considéré comme une triamide :

$\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^2O^2)^{3''} \\ H^3 \end{matrix}\right\}Az^3.}_{\text{Tricarbonyltriamide.}}$ $\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^2O^2)^3 \\ H^2M \end{matrix}\right\}Az^3.}_{\text{Tricarbonylmétal-triamide.}}$ $\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^2O^2)^{3''} \\ HM^2 \end{matrix}\right\}Az^3.}_{\text{Tricarbonyldimétal-triamide.}}$ $\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^2O^2)^{3''} \\ M^3 \end{matrix}\right\}Az^3.}_{\text{Tricarbonyltrimétal-triamide.}}$

La plus grande partie des amides métalliques sont formées en soumettant les amides à des réactions analogues à celles qui servent à convertir en composés salins les acides ordinaires. La transformation des amides en métalamides, par le zincéthyle, est la seule réaction qui mérite d'être signalée :



ACIDES DÉRIVÉS DE L'AMMONIAQUE ET CONSTRUITS SUR LE TYPE EAU.

Il a été démontré que l'hydrate d'oxyde d'ammonium est capable d'acquérir une grande stabilité, lorsqu'une partie ou tout son hydrogène est remplacé par d'autres molécules.

La substitution d'un équivalent d'hydrogène par des métaux tels que le platine, le palladium et l'iridium, convertit l'hydrate d'oxyde d'ammonium en bases puissantes, non volatiles et semblables à la potasse.

Une pareille transformation se produit lorsque les quatre équivalents d'hydrogène de l'ammonium sont remplacés par des radicaux alcooliques. Il est à remarquer que l'on ne connaît pas de dérivés organiques de l'ammonium dans lesquels moins de 4 équivalents d'hydrogène aient été remplacés.

L'hydrogène de l'oxyde d'ammonium peut aussi être remplacé par des radicaux acides. Les composés qui en résultent ont des propriétés acides caractéristiques, ils ont été désignés sous les noms d'*acides amidogénés*, *acides amiques*, *acides amidiques*. Les membres de ce groupe qui ont été obtenus correspondent presque exclusivement à une molécule d'hydrate d'oxyde d'ammonium; mais, comme dans la production des polyamines et des polyamides, deux ou plusieurs molécules d'ammoniaque possèdent la propriété de se confondre, il n'est pas douteux que la présence de radicaux acides polyatomiques ne permette de réunir une ou plusieurs molécules d'hydrate d'oxyde d'ammonium. Du reste, ces substances sont connues, et il est probable que les progrès de la chimie amèneront à distinguer des acides *monamidiques*, *diamidiques* et *triamidiques*.

Suivant le nombre d'équivalents d'hydrogène remplacés, les acides monamidiques sont subdivisés en acides primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires.

Les acides monamidiques primaires ne sont pas connus; les composés

du groupe des acides amidiques n'acquièrent une stabilité suffisante que lorsque 2 équivalents d'hydrogène au moins ont été remplacés par des molécules acides, dont l'une doit être diatomique.

Acides monamidiques secondaires.

Acide carbamique..... $C^2H^3AzO^4 = \left.\begin{matrix}[(C^2O^2)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide sulfocarbamique..... $C^2H^3AzS^4 = \left.\begin{matrix}[(C^2S^2)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} S^2.$

Acide sulfamique..... $H^3AzO^6S^2 = \left.\begin{matrix}[(S^2O^4)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide oxamique..... $C^4H^3AzO^6 = \left.\begin{matrix}[(C^4O^4)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide succinamique..... $C^8H^7O^6 = \left.\begin{matrix}[(C^8H^4O^4)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide sébamique..... $C^{20}H^{19}AzO^6 = \left.\begin{matrix}[(C^{20}H^{16}O^4)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide citraconamique..... $C^{10}H^7AzO^6 = \left.\begin{matrix}[(C^{10}H^4O^4)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide camphoramique..... $C^{20}H^{17}AzO^6 = \left.\begin{matrix}[(C^{20}H^{14}O^4)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide phtalamique..... $C^{16}H^7AzO^6 = \left.\begin{matrix}[(C^{16}H^4O^4)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide salicylamique..... $C^{14}H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix}[(C^{14}H^4O^2)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide malamique (acide aspartique)..... $C^8H^7AzO^8 = \left.\begin{matrix}[(C^8H^4O^6)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide coménamique..... $C^{12}H^5AzO^{10} = \left.\begin{matrix}[(C^{12}H^2O^8)''H^2Az]\\ H\end{matrix}\right\} O^2.$

Les acides amidiques diffèrent des sels ammoniacaux bibasiques par 2 équivalents d'eau en moins. Dans beaucoup de cas, pour les obtenir, il faut soumettre ces sels à l'influence de la chaleur :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\ [H^4Az]H\end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Oxalate acide d'ammoniaque.}} = H^2O^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^4O^4)''H^2Az\\ H\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide oxamique.}}.$$

Il suffit quelquefois de faire bouillir la dissolution du sel ammoniacal. Ainsi, par cette méthode, le coménate d'ammoniaque est transformé en coménamate d'ammoniaque :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{12}H^2O^8)''\\ (H^4Az)^2\end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Coménate d'ammoniaque.}} = H^2O^2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^{12}H^2O^8)[H^2Az]\\ [H^4Az]\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Coménamate d'ammoniaque.}}.$$

Les acides anhydres bibasiques réagissent sur l'ammoniaque en produisant des acides amidiques :

$$\underbrace{(C^2O^2)''O^2}_{\text{Acide carbonique.}} + 2H^3Az = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''H^2Az\\[H^4Az]\end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Carbamate d'ammoniaque.}}$$

$$\underbrace{(C^2S^2)''S^2}_{\text{Sulfure de carbone.}} + 2H^3Az = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2S^2)''H^2Az\\H^4Az\end{matrix}\right\} S^2}_{\text{Sulfocarbamate d'ammoniaque.}}$$

$$\underbrace{(C^{16}H^4O^4)''O^2}_{\text{Acide phtalique anhydre.}} + 2H^3Az = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^{20}H^{14}O^4)''H^2Az]\\[H^4Az]\end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Phtalamate d'ammoniaque.}}$$

$$\underbrace{(C^{20}H^{14}O^4)''O^2}_{\text{Acide camphorique.}} + 2H^3Az = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^{20}H^{14}O^4)''H^2Az]\\[H^4Az]\end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Camphoramate d'ammoniaque.}}$$

Certains éthers d'acides bibasiques, traités par l'ammoniaque, engendrent également des acides amidiques :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{14}H^4O^2)''\\(C^2H^3)H\end{matrix}\right\} O^4}_{\substack{\text{Éther méthylsalycilique}\\\text{(huile de } \textit{Gaultheria procumbens}\text{).}}} + 2H^3Az = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{14}H^4O^2)''[H^2Az]\\[H^4Az]\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Salicylamate d'ammoniaque.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Alcool méthylique.}}$$

Les acides amidiques peuvent aussi être préparés par l'action de l'eau sur les amides secondaires ou imides; au lieu d'une imide, un de ses dérivés métalliques peut être employé. La réaction s'opère par l'assimilation de 2 équivalents d'eau; elle est généralement accomplie en faisant bouillir l'amide avec de l'ammoniaque, ou du carbonate de soude :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\Ag\end{matrix}\right\} Az}_{\text{Succinylargentamide.}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^8H^4O^4)''H^2Az]\\Ag\end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Succinamate d'argent.}}$$

Par une fixation d'eau analogue, plusieurs diamides primaires sont métamorphosées en acides amidiques. Ainsi l'asparagine (malamide) est convertie en aspartate (malamate) d'ammoniaque :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^4O^6\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Asparagine.}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^8H^4O^6)''H^2Az]\\H^4Az\end{matrix}\right\} O^2,}_{\text{Aspartate d'ammoniaque.}}$$

et la sébamide en sébamate d'ammoniaque :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{20}H^{16}O^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\} Az^2}_{\text{Sébamide.}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^{20}H^{16}O^4)''H^2Az]\\(H^4Az)\end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Sébamate d'ammoniaque.}}$$

Il reste à mentionner quelques réactions particulières dans lesquelles les éthers des acides amidiques ont été formés.

Lorsque le chlorocarbonate d'éthyle est en contact avec l'ammoniaque, un carbonate d'éthyle (*uréthane*) prend naissance :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^4H^5)\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\O^2\end{matrix}}_{\text{Chlorocarbonate d'éthyle.}} + 2H^3Az = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^2O^2)''H^2Az]\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Carbamate d'éthyle.}} + (H^4Az)Cl.$$

Mélangé avec de l'ammoniaque, l'oxalate d'éthyle donne de l'oxamate d'éthyle (*oxaméthane*) et une faible quantité d'alcool :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Éther oxalique.}} + H^3Az = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^4O^4)''H^2Az]\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Oxamate d'éthyle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

Les chimistes reconnaîtront sans doute comme de vrais acides amidiques un nombre de composés dont la constitution est discutée. Le glycocolle et l'alanine, les acides benzamique et anisamique, ont été considérés comme des monamines primaires, ou comme de l'ammoniaque dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par des molécules monoatomiques; mais la présence de radicaux diatomiques étant admise, rien n'empêche de les considérer aussi comme des acides amidiques.

Glycocolle (acide acétamique).. $C^4H^5AzO^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^4\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

$\left.\begin{matrix}[(C^4H^2O^2)''H^2Az]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Alanine (acide propionamique). $C^6H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix}C^6H^5O^4\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

$\left.\begin{matrix}[(C^6H^4O^2)''H^2Az]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Acide benzamique..... $C^{14}H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix}C^4H^5O^4\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

$\left.\begin{matrix}[(C^{14}H^4O^2)''H^2Az]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Acide anisamique..... $C^{16}H^9AzO^6 = \left.\begin{matrix}C^{16}H^7O^6\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

$\left.\begin{matrix}[(C^{16}H^6O^4)''H^2Az]\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

L'opinion qui classe ces substances parmi les acides amidiques est fondée sur plusieurs faits importants. Tous ces corps contiennent une molécule d'hydrogène qu'il est facile de remplacer par des métaux ; cette substitution s'opère plus aisément que dans les monamines les mieux définies. Leur formation est également en faveur de cette opinion : ainsi l'acide chloroacétique et l'acide nitrobenzoïque, en se convertissant, le premier en glycocolle et le second en acide benzamique, conservent la constitution primitive des acides acétique et benzoïque. Considérés à leur tour comme des acides amidiques, le glycocolle et l'acide benzamique sont également construits sur le type eau :

Acide acétique.....	$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$
Acide chloracétique.....	$\left.\begin{matrix} C^4(H^2Cl)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$
Acide acétamique.....	$\left.\begin{matrix} C^4(H^2,H^2Az)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$
Acide benzoïque	$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$
Acide nitrobenzoïque.....	$\left.\begin{matrix} C^{14}(H^4,AzO^4)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$
Acide amidobenzoïque.....	$\left.\begin{matrix} C^{14}(H^4,H^2Az)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$
Acide benzamique.....	$\left.\begin{matrix} [(C^{14}H^4O^2)''H^2Az] \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$

Nous terminerons en parlant de quelques dérivés de ces corps, découverts récemment, et dont la constitution serait peu compréhensible, si les composés primitifs n'étaient pas considérés comme des acides amidiques.

La formation de ces substances a déjà été étudiée en même temps que celle des bases organiques.

Acides monoamidiques tertiaires.

a. Substitution de deux radicaux acides, l'un monoatomique, l'autre diatomique :

Acide salicylbenzamique.....	$C^{28}H^{11}AzO^6 = \left.\begin{matrix} [(C^{14}H^4O^2)]''(C^{14}H^5O^2)HAz \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$
Acide salicylcumilamique.....	$C^{34}H^{17}AzO^6 = \left.\begin{matrix} [(C^{14}H^4O^2)]''(C^{20}H^{11}O^2)HAz \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$

b. Substitution d'un radical acide diatomique et d'un radical alcoolique monoatomique :

Acide phénylcarbamique (acide anthranilique)	$C^{14}H^7AzO^4 = \left.\begin{matrix} [(C^2O^2)''(C^{12}H^5)HAz \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$

Acide amylsulfocarbamique ..... $C^{12}H^{13}AzS^4 = [(C^2S^2)]''(C^{10}H^{11})\left.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right\} S^2.$

Acide phénylsulfamique (acide sulfanilique) ..... $C^{12}H^7AzO^6S^2 = [(S^2O^4)]''(C^{12}H^5)\left.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right\} S^2.$

Acide éthyloxamique ..... $C^8H^7AzO^6 = [(C^4O^4)]''(C^4H^5)\left.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right\} O^2.$

Acide phénylsuccinamique (acide succinanilique) ..... $C^{20}H^{11}AzO^6 = [(C^8H^4O^4)''(C^{12}H^5)\left.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right] O^2.$

Acide phénylitaconamique (acide itaconanilique) ..... $C^{22}H^{11}AzO^6 = [(C^{10}H^4O^4)''(C^{12}H^5)\left.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right] O^2.$

Acide phénylcamphoramique (acide camphoranilique) ..... $C^{32}H^{21}AzO^6 = [(C^{20}H^{14}O^4)''(C^{12}H^5)\left.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right] O^2.$

Acide phénylphtalamique (acide phtalanilique) ..... $C^{28}H^{11}AzO^6 = [(C^{16}H^4O^4)''(C^{12}H^5)\left.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right] O^2.$

Acide phénylmalamique (acide malanilique) ..... $C^{20}H^{11}AzO^8 = [(C^8H^4O^6)''(C^{12}H^5)\left.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right] O^2.$

Si le glycocolle est considéré comme un acide amidique secondaire, ainsi que l'acide glycollylamique, l'acide hippurique devient un acide tertiaire :

Acide hippurique (acide glycollylbenzamique). $C^{18}H^9AzO^6 = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^4\\C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\} Az = \left.\left[\begin{matrix}(C^4H^2O^2)''\\(C^{14}H^5O^2)\end{matrix}\right.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right] O^2.$

Les acides amidiques tertiaires, contenant 2 molécules d'acides, sont obtenus en faisant réagir des chlorures monoatomiques sur des acides amidiques secondaires :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{14}H^4O^2)''H^2Az\\H\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide salicylamique.}} + \underbrace{(C^{14}H^5O^2)Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} = HCl + \underbrace{\left.\left[\begin{matrix}(C^{14}H^4O^2)\\(C^{14}H^5O^2)\end{matrix}\right.\begin{matrix}HAz\\H\end{matrix}\right] O^2}_{\text{Acide salicylbenzamique.}}.$$

Les acides tertiaires, contenant une molécule d'acide diatomique et une molécule alcoolique monoatomique, sont obtenus en soumettant les monamines aux réactions qui transforment l'ammoniaque en acides amidiques secondaires.

1. *Action de la chaleur sur les sels acides de monamines des acides diatomiques.*

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4O^4)''\\ [(C^4H^5)H^3Az]H\end{matrix}\right\}}_{\text{Oxalate acide d'éthylamine.}} O^4 = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^4O^4)''(C^4H^5)HAz]\\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide éthyloxamique.}} O^2.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\ [(C^{12}H^5H^3Az]H\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfate acide de phénylamine.}} O^4 = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}[(S^2O^4)''(C^{12}H^5)HAz]\\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide phénylsulfamique.}} O^2.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{10}H^4O^4)''\\ [(C^{12}H^5)H^3Az]H\end{matrix}\right\}}_{\text{Itaconate acide de phénylamine.}} O^4 = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^{10}H^4O^4)''(C^{12}H^5HAz]\\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide phénylitaconamique.}} O^2.$$

2. *Action des acides anhydres bibasiques sur les monamines primaires.*

$$\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right]}_{\text{Amylamine.}} + (C^2S^2)''S^2 = \underbrace{[(C^2S^2)''\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{11})HAz\\ (C^{10}H^{11})H^3Az]\end{matrix}\right\}S^2}_{\text{Amylsulfocarbonate d'amylamine.}}.$$

$$\underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az.\right]}_{\text{Phénylamine.}} + \underbrace{(C^{20}H^{14}O^4)''O^2}_{\text{Acide camphorique anhydre.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^{20}H^{14}O^4)''(C^{12}H^5)HAz]\\ (C^{12}H^5)H^3Az\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Phénylcamphoramate de phénylamine.}}.$$

3. *Action de l'eau sur les monamides tertiaires contenant un radical acide diatomique et un radical alcoolique monoatomique.*

La plus grande partie des acides amidiques tertiaires a été obtenue en faisant bouillir une monamide tertiaire dans une eau ammoniacale :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\ (C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylsuccinimide.}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}[(C^8H^4O^4)''(C^{12}H^5)HAz]\\ H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide phénylsuccinamique.}}.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{16}H^4O^4)''\\ (C^{12}H^5\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Phénylphtalimide.}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{16}H^4O^4)''(C^{12}H^5)HAz\\ H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide phénylphtalamique.}}.$$

Quelques acides monoamidiques tertiaires ont été obtenus dans des réactions isolées. L'acide phénylcarbonique (anthranilique) est formé par l'action de l'hydrate de potasse sur l'indigo :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo.}} + 2(KO,HO) + 4HO = 2KO,CO^2 + 4H + \underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Acide anthranilique.}}.$$

Acides monamidiques quaternaires.

Les seuls termes de cette classe actuellement connus sont les suivants :

Acide phénylcitramique..... $C^{24}H^{11}AzO^{10} = [C^{12}H^5O^8)'''(C^{12}H^5Az]\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Acide phénylaconitamique.... $C^{24}H^9AzO^8 = [C^{12}H^3O^6)'''(C^{12}H^6Az]\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O^2.$

Le premier de ces composés est formé par l'action de la chaleur sur le citrate de phénylamine contenant un équivalent de cette base :

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\[(C^{12}H^5)H^3Az]H^2\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Citrate de phénylamine.}} = 4HO + \underbrace{\left\{\begin{matrix}[(C^{12}H^5O^8)'''C^{12}H^5Az]\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide phénylcitramique.}}.$$

Le second est obtenu par un procédé très remarquable. Le perchlorure de phosphore, en réagissant sur l'acide phénylcitramique, donne naissance à du chlorure de phénylaconitylammonium :

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}[(C^{12}H^5O^8)'''(C^{12}H^5)Az]\\H\end{matrix}\right\}\dot{O}^2}_{\text{Acide phénylcitramique.}} + 2PhCl^5 = 2[(\dot{P}hO^2)'''Cl^3] + 3HCl + \underbrace{[(C^{12}H^3O^6)'''(C^{12}H^5)Az]Cl}_{\text{Chlorure de phénylaconitylammonium.}}.$$

Au contact de l'eau, ce chlorure se dédouble en acides chlorhydrique et phénylaconitamique :

$$\underbrace{[(C^{12}H^3O^6)'''(C^{12}H^5)Az]Cl}_{\text{Chlorure de phénylaconitylammonium.}} + 2HO = HCl + \underbrace{\left\{\begin{matrix}[(C^{12}H^3O^6)'''(C^{12}H^5)Az]\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide phénylaconitamique.}}.$$

ACIDES DIAMINE-AMIDIQUES.

Il existe encore une série de composés analogues à l'ammonium, qui peuvent résulter de l'association de 1 équivalent d'hydrogène avec 1, 2 ou 3 molécules d'ammoniaque. Les monamines-ammonium, les diamines-ammonium et les triamines-ammonium semblent être construits sur ce type. Le composé le plus remarquable de ce groupe est le suivant :

Hydrate d'oxyde de méthyldiéthylène-diphényl-diamine-ammonium..... $\left\{\begin{matrix}[(C^2H^3)(C^4H^4)^2''(C^{12}H^5)^2Az^2)]\\H^2\end{matrix}\right\}O^2.$

Quelques corps construits d'une manière identique existent dans quelques dérivés acides de l'ammoniaque :

Acide oxalylnitrophénylène-diamine-amidique $C^{16}H^7Az^3O^{10}$ =
(acide nitratophényloxamique)..... $\left.\begin{matrix} H(C^4O^4)''(C^{12}[H^3,AzO^4])''H^2Az^2)] \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$

Acide citraconylnitrophénylène-diamine-amidique (acide nitrazophénylcitraconamique) $C^{22}H^{11}Az^3O^{10}$ = $\left.\begin{matrix} [H(C^{10}H^4O^4)''(C^{12}[H^3,AzO^4])''H^2Az^2)] \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$

Acide diphénylcitryldiamine-amidique (acide citrobianilique)..... $C^{36}H^{18}Az^2O^{10}$ = $\left.\begin{matrix} [H(C^{12}H^8O^8)'''(C^{12}H^5)^2HAz^2)] \\ H \end{matrix}\right\} O^2$

Les deux premiers acides de ce tableau résultent de l'action de la chaleur sur le bioxalate et le bicitraconate d'azophénylamine :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} [H(C^{12}[H^8,AzO^4])''H^4Az^2)]H \\ (C^4O^4)'' \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Bioxalate de d'azophénylamine.}} = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix} [H(C^4O^4)''(C^{12}[H^3,AzO^4])''H^2Az^2)] \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide nitrazophényloxamique.}}.$$

L'acide citrobianilique est produit en chauffant à 165° la phénylcitramide en présence de l'ammoniaque ; 2 équivalents d'eau sont fixés et un équivalent de phénylamine est éliminé :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^{12}H^5O^8)'' \\ (C^{12}H^5)^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3}_{\text{Triphénylcitryltriamide.}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix} [H(C^{12}H^5O^8)'''(C^{12}H^5)^2HAz^2)] \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide diphénylcitryldiamine-amidique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.}_{\text{Phénylamine.}}$$

ACIDES DIAMIDIQUES.

Les acides diamidiques sont encore peu connus ; ils correspondent à deux molécules d'eau et représentent des hydrates de bioxyde d'ammonium.

En admettant les termes benzoïlène $C^{14}H^4O^2$ et anisylène $C^{16}H^6O^4$ comme deux molécules diatomiques engendrées par le benzoïl $C^{14}H^5O^2$, par l'anisyl $C^{16}H^7O^4$, et par l'élimination d'un équivalent d'eau, les acides diamidiques peuvent être représentés au moyen des formules suivantes :

Acide nitrildibenzoïlène-diamique .. $C^{28}H^{11}Az^3O^8$ = $\left.\begin{matrix} [(Az)'''(C^{14}H^4O^2)^2)''HAz^2] \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4.$

Acide nitrildianisylène-diamique.... $C^{32}H^{15}Az^3,O^{12}$ = $\left.\begin{matrix} [(Az)'''(C^{16}H^6O^4)^{2/''}HAz^2] \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4.$

Ces acides sont obtenus en soumettant à l'action de l'acide azoteux les

dissolutions alcooliques des acides benzamique et anisamique : l'oxygène de l'acide azoteux se substitue dans 2 équivalents de ces acides à 3 équivalents d'hydrogène, tandis que l'azote, entrant dans la nouvelle combinaison, unit 2 molécules du composé primitif :

$$2\left[\begin{matrix}(C^{14}H^4O^2)''H^2Az\\ H\end{matrix}\right\}O^2\Big] + AzO^3 = 3HO + \left[\begin{matrix}(Az)'''(C^{14}H^4O^2)''^2HAz^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

Acide benzamique. — Acide nitrildibenzoïlène-diamique.

$$2\left[\begin{matrix}(C^{16}H^6O^4)''H^2Az\\ H\end{matrix}\right\}O^2\Big] + AzO^3 = 3HO + \left[\begin{matrix}(Az)'''(C^{16}H^6O^4)''^2HAz^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4,$$

Acide anisamique. — Acide nitrildianisylène-diamique.

Les acides triamidiques n'ont pas encore été obtenus ; ils le seront probablement en soumettant à l'action de l'acide azotique les solutions alcooliques d'acides monamidiques tertiaires. Ainsi l'acide hippurique pourrait être converti en acide tribasique ayant pour formule :

$$\left[\begin{matrix}(Az)'''(C^4H^2O^2)^{3''}(C^{14}H^5O^2)^{3]''}\\ H^3\end{matrix}\right\}O^6.$$

SUBSTITUTIONS INVERSES.

Le bromure ou l'iodure d'un ammonium quaternaire se scinde, sous l'influence de la chaleur, d'une part en bromure ou en iodure d'un radical alcoolique, et de l'autre en monamine tertiaire. Les sels d'ammonium tertiaires, secondaires et primaires subissent une décomposition parfaitement analogue. Le chlorure d'un ammonium tertiaire, soumis à la distillation, fournit le chlorure d'un radical alcoolique et une monamine secondaire; le chlorure d'un ammonium secondaire donne naissance au chlorure d'un radical alcoolique et à une monamine primaire; enfin le chlorure d'un ammonium primaire se décompose en chlorure de radical alcoolique et en ammoniaque.

On a vu plus haut qu'on peut monter dans l'échelle des dérivés ammoniacaux en remplaçant, l'un après l'autre, par des radicaux, les 4 équivalents d'hydrogène de l'ammonium. De même il est possible de descendre pas à pas en substituant successivement l'hydrogène aux radicaux. Les sels d'ammonium de la série éthylique sont les seuls qui aient été examinés jusqu'à présent. Voici les tableaux de l'échelle ascendante et de l'échelle descendante :

Échelle ascendante.

$$\underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}} = \underbrace{[(C^4H^5)H^3Az]Cl}_{\text{Chlorure d'éthylammonium.}}.$$

$$\underbrace{(C^4H^5)H^2Az}_{\text{Éthylamine.}} + C^4H^5Cl = \underbrace{[(C^4H^5)^2H^2Az]Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de diéthylammonium.}}}.$$

$$\underbrace{(C^4H^5)^2HAz}_{\text{Diéthylamine.}} + C^4H^5Cl = \underbrace{[(C^4H^5)^3HAz]Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de triéthylammonium.}}}.$$

$$\underbrace{(C^4H^5)^3Az}_{\text{Triéthylamine.}} + C^4H^5Cl = \underbrace{[(C^4H^5)^4Az]Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de tétréthylammonium.}}}.$$

Échelle descendante.

$$\underbrace{[(C^4H^5)^4Az]Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de tétréthylammonium.}}} = \underbrace{C^4H^5Cl}_{\substack{\text{Éther}\\ \text{chlorhydrique.}}} + \underbrace{(C^4H^5)^3Az}_{\text{Triéthylamine.}}.$$

$$\underbrace{[(C^4H^5)^3HAz]Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de triéthylammonium.}}} = C^4H^5Cl + \underbrace{(C^4H^5)^2HAz}_{\text{Diéthylamine.}}.$$

$$\underbrace{[(C^4H^5)^2H^2Az)]Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de diéthylammonium.}}} = C^4H^5Cl + \underbrace{(C^4H^5)H^2Az}_{\text{Éthylamine.}}.$$

$$\underbrace{[(C^4H^5)H^3Az]Cl}_{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{d'éthylammonium.}}} = C^4H^5Cl + \underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}}.$$

Plusieurs circonstances qu'il est difficile d'éviter troublent la netteté des transformations, et empêchent que ces réactions ne soient d'une application générale. Si la température n'est pas assez haute, une petite portion du sel d'ammonium soumis à la distillation se sublime sans altération; de plus, une partie du même sel est reproduite dans le col de la cornue et dans le récipient, par la combinaison des composés résultant de son dédoublement : on peut cependant obvier à cet inconvénient en recueillant dans un acide les produits de la distillation. Enfin, si la température est trop élevée, il arrive que le chlorure d'alcool monoatomique se décompose en radical diatomique et en acide chlorhydrique produisant, avec la monamine libérée pendant la réaction, un sel qui, à son tour, est aussi décomposé.

Ainsi, le chlorure de diéthylammonium donne, en même temps que le chlorure d'éthyle et l'éthylamine, de l'éthylène et du chlorure d'éthylammonium, ce dernier se scindant de nouveau en éther chlorhydrique et en ammoniaque.

Cette méthode, appliquée aux bases phosphorées, pourrait servir à obtenir les phosphines diéthylique et monoéthylique, substances qui n'ont pas encore été produites.

Voici la liste des principaux alcaloïdes artificiels :

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ÉCONOMIE ANIMALE.

Aposépédine (leucine)	$C^{12}H^{13}AzO^4$.	(Braconnot.)
Cantharidine	$C^{10}H^6O^4$.	(Robiquet)
	$C^6H^7AzO^6$.	(Liebig.)
Créatinine	$C^8H^7Az^3O^2$.	(Liebig.)
Cystine	$C^6H^6AzS^2O^4$.	
Glycocolle	$C^4H^5AzO^4$.	(Braconnot.)
Guanine	$C^{10}H^5Az^5O^2$.	(Unger.)
Sarcosine	$C^6H^7AzO^4$.	(Liebig.)
Urée	$C^2H^4Az^2O^2$.	
Xanthine	$C^{10}H^4Az^2O^2$.	

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ESSENCE DE MOUTARDE.

Action du bi-oxyde de mercure sur la thiosinamine. $C^8H^8Az^2S^2$.

Sinamine $C^8H^6Az^2$. (Robiquet et Bussy, Will.)

Action de l'oxyde de plomb et de l'eau de baryte sur l'essence de moutarde. $C^8H^5AzS^2$.

Sinapoline $C^{14}H^{12}Az^2O^2$. (Simon, Will.)

Action de l'ammoniaque sur l'essence de moutarde. $C^8H^5AzS^2$.

Thiosinamine $C^8H^8Az^2S^2$. (Dumas et Pelouze, Will.)

ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION DU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SUR LES HYDROCARBURES NITROGÉNÉS.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzine. $C^{12}H^5AzO^4$.

Benzidame (aniline) $C^{12}H^7Az$. (Zinin.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitrobenzine. $C^{12}H^4(AzO^4)^2$.

Nitraniline $C^{12}H^6Az^2O^4$. (Hofmann et Muspratt.)

Action prolongée du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitrobenzine. $C^{12}H^4(AzO^4)^2$.

Semibenzidame $C^6H^4Az^2$. (Zinin.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitrocumène. $C^{18}H^{11}AzO^4$.

Cumine $C^{18}H^{13}Az$. (Cahours, Nicholson.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrocumène. $(C^{18}H^{10}AzO^4)^2$.

Nitrocumine $C^{18}H^{12}Az^2O^4$. (Cahours.)

Action du cyanogène sur la cumine.

Cyanocumine $CyC^{18}H^{13}Az$. (Hofmann.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitronaphtaline. $C^{20}H^{7}AzO^{4}$.

Naphtalidame..... $C^{20}H^{9}Az$. (ZININ.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitronaphtaline. $C^{20}H^{6}(AzO^{4})^{2}$.

Seminaphtalidame..... $C^{10}H^{5}Az$. (ZININ.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitronicène monochloré. $C^{10}H^{5}Cl(AzO^{4})$.

Nicine chlorée..... $C^{10}H^{6}ClAz$. (SAINT-EVRE.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le paranicène nitrogéné. $C^{20}H^{12}AzO^{4}$.

Paranicine..... $C^{20}H^{13}Az$. (SAINT-EVRE.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le nitrotoluène. $C^{14}H^{7}AzO^{4}$.

Toluidine..... $C^{14}H^{9}Az$. (HOFMANN et MUSPRATT.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le binitrotoluène. $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}$.

Toluidine nitrée..... $C^{14}H^{8}Az^{2}O^{4}$. (CAHOURS.)

Action du cyanogène sur la toluidine.

Cyanotoluidine..... $CyC^{14}H^{9}Az$. (HOFMANN.)

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DE L'ANISOL.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol mononitré. $C^{14}H^{7}O^{2}(AzO^{4})$.

Anisidine..... $C^{14}H^{9}AzO^{2}$. (CAHOURS.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol binitré. $C^{14}H^{6}O^{2}(AzO^{4})^{2}$.

Anisidine nitrée..... $C^{14}H^{8}Az^{2}O$. (CAHOURS.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la benzone binitrée.

Flavine..... $C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}$. (LAURENT et CHANCEL.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzamide.

Carbanilamide..... $C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}$. (CHANCEL.)

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'ammonialdéhyde. $C^{4}H^{4}O^{2},AzH^{3}$.

Thialdine..... $C^{12}H^{13}AzS^{4}$. (LIEBIG et WŒHLER.)

Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le butyral ammoniacal.

Thiobutyraldine..... (GUCKELBERGER.)

Action du sulfure de carbone sur l'ammonialdéhyde. $C^{4}H^{4}O^{2},AzH^{3}$.

Carbothialdine..... $C^{5}H^{5}AzS^{2}$. (REDTENBACHER et LIEBIG.)

Action de l'acide sélénhydrique sur l'ammonialdéhyde. $C^{4}H^{4}O^{2},AzH^{3}$.

Sélénaldine..... $C^{12}H^{13}AzSe^{4}$. (LIEBIG et WŒHLER.)

ALCALOÏDE PRODUIT PAR LA DISTILLATION DE L'ACÉTATE DE POTASSE ET DE L'ACIDE ARSÉNIEUX.

Alcarsine..... C^4H^6AsO. (BUNSEN.)

ALCALOÏDES PRODUITS PAR LA DISTILLATION DES MATIÈRES ANIMALES.

Pétinine..... $C^8H^{11}Az$. (ANDERSON.)
Picoline..... $C^{12}H^7Az$. (ANDERSON.)

ALCALOÏDES PRODUITS PAR LA DISTILLATION DES MATIÈRES VÉGÉTALES.

Kyanol (aniline)..... $C^{12}H^7Az$. (HOFMANN.)
Leukol (quinoléine)..... $C^{18}H^7Az$. (HOFMANN.)
Pyrrhol..... (RUNGE.)
Pyridine..... $C^{10}H^5Az$. (ANDERSON.)
Lutidine..... $C^{14}H^9Az$. (ANDERSON.)
Lépidine..... $C^{20}H^9Az$. (GREVILLE WILLIAMS.)
Collidine..... $C^{16}H^{12}Az$. (ANDERSON, GREVILLE WILLIAMS.)
Parvoline..... $C^{18}H^{15}Az$. (GREVILLE WILLIAMS.)

ALCALOÏDES DÉRIVÉS DU SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.

Décomposition du sulfocyanhydrate d'ammoniaque par la chaleur.

Mélamine..... $C^6H^6Az^6$. (GERHARDT, LIEBIG.)

Décomposition de la mélamine, $C^6H^6Az^6$, par les acides concentrés.

Amméline..... $C^6H^5Az^5O^2$. (LIEBIG, GERHARDT.)

ALCALOÏDES PROVENANT DE L'ACTION DE LA POTASSE SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Action de la potasse sur l'indigo. ($C^{16}H^5AzO^2$).

Aniline..... $C^{12}H^7Az$. (FRITZSCHE.)

Action de la potasse sur la chlorisatine. $C^{16}H^5ClAzO^4$.

Chloraniline..... $C^{12}H^6ClAz$. (HOFMANN.)

Action de la potasse sur la bichlorisatine. $C^{16}H^4ClAzO^4$.

Bichloraniline..... $C^{12}H^5Cl^2Az$. (HOFMANN.)

Action de la potasse sur la bromisatine. $C^{14}H^5BrAzO^4$.

Bromaniline..... $C^{12}H^6BrAz$. (HOFMANN.)

Action de la potasse sur la bibromisatine. $C^{14}H^4Br^2AzO^4$.

Bibromaniline..... $C^{12}H^5Br^2Az$. (HOFMANN.)

Action de l'iodure de cyanogène sur l'aniline.

Iodaniline..... $C^{12}H^6IAz$. (HOFMANN.)

Action du chlorure de cyanogène sur l'aniline.

Mélaniline..... $C^{26}H^{13}Az$. (HOFMANN.)

Action du chlore sur la mélaniline.

Bichloromélaniline ... $C^{26}H^{11}Cl^2Az^3$. (Hofmann.)

Action du brôme sur la mélaniline.

Bibromomélaniline... $C^{26}H^{11}Br^2Az^3$. (Hofmann.)

Action du chlorure de cyanogène sur l'iodaniline.

Bi-iodomélaniline..... $C^{26}H^{11}I^2Az^3$. (Hofmann.)

Action du chlorure de cyanogène sur la nitraniline.

Binitromélaniline. $C^{26}H^{11}(AzO^4)^2Az^3$. (Hofmann.)

Action du cyanogène sur la mélaniline.

Bicyanomélaniline... $Cy^2C^{26}H^{13}Az^3$. (Hofmann.)

Action du cyanogène sur l'aniline.

Cyaniline ..... $CyC^{12}H^7Az$. (Hofmann.)

Action de la potasse sur la furfuramide.

Furfurine..... $C^{30}H^{12}Az^2O^6$. (Fownes, Cahours.)

Action de la potasse sur l'hydrobenzamide. $C^{42}H^{18}Az^2$.

Amarine..... $C^{42}H^{18}Az^2$. (Laurent, Fownes.)

Action de la potasse sur la quinine, la cinchonine et la strychnine.

Quinoléine..... $C^{18}H^7Az$. (Gerhardt.)

Action de la potasse sur l'éther éthylcyanique. C^2AzO,C^4H^5O.

Éthylamine ..... C^4H^7Az. (Wurtz.)

Action de la potasse sur l'éther méthylcyanique. C^2AzO,C^2H^3O.

Méthylamine..... C^2H^5Az. (Wurtz.)

Action de la potasse sur l'éther amylcyanique. $C^2AzO,C^{10}H^{11}O$.

Amylamine..... $C^{10}H^{13}Az$. (Wurtz.)

Action du potassium sur l'éther cyanhydrique. $C^4H^5C^2Az$.

Cyanéthine..... $C^{28}H^{15}Az^3$. (Frankland et Kolbe.)

Action de la potasse sur l'éther butylcyanique.

Butylamine..... C^8H^9,H,H,Az. (Wurtz.)

Action de la potasse sur la sinapine.

Sinkaline..... $C^{10}H^{13}AzO^2$. (Babo et Hirschbrunn.)

ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LES ÉTHERS ÉTHYLIODHYDRIQUE, C^4H^5I, MÉTHYLIODHYDRIQUE, C^2H^3I, AMYLIODHYDRIQUE, $C^{10}H^{11}I$, CÉTHYLIODHYDRIQUE, $C^{32}H^{33}I$, CAPRYLIODHYDRIQUE, $C^{16}H^{17}I$.

Action de l'ammoniaque sur l'éther éthyliodhydrique. C^4H^5I.

Éthylamine ..... $C^4H^7 = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'ammoniaque sur l'éther méthyliodhydrique. C^2H^3I.

Méthylamine..... $C^2H^5Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'ammoniaque sur l'éther amyliodhydrique. $C^{10}H^{11}I$.

Amylamine..... $C^{10}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'ammoniaque sur l'éther cétyliodhydrique. $C^{32}H^{33}I$.

Tricéthylamine.... $C^{96}H^{99}Az = \left.\begin{matrix} C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'ammoniaque sur l'éther capryliodhydrique. $C^{16}H^{17}I$.

Caprylamine..... $C^{16}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az (CAHOURS.)

ALCALOÏDE OBTENU PAR L'ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES, $C^{14}H^6O^2$.

Lophine..... ..... $C^{16}H^{16}A^2$. (LAURENT.)

ALCALOÏDES PRODUITS PAR L'ACTION DES ÉTHERS ÉTHYLIODHYDRIQUE, C^4H^5I, MÉTHYLIODHYDRIQUE, C^2H^3I, AMYLIODHYDRIQUE, $C^{10}H^{11}I$, SUR LES BASES ORGANIQUES NATURELLES.

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la morphine. $C^{34}H^{19}AzO^6 = \left.\begin{matrix} C^{34}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO^6$.

Éthylmorphine... $C^{38}H^{23}AzO^6 = \left.\begin{matrix} C^{34}H^{17} \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} AzO^6$. (HOW.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la morphine. $C^{34}H^{19}AzO^6 = \left.\begin{matrix} C^{34}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO^6$.

Méthylmorphine.. $C^{36}H^{21}AzO^6 = \left.\begin{matrix} C^{34}H^{17} \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} AzO^6$, (How.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la codéine.. $C^{35}H^{20}AzO^5 = \left.\begin{matrix} C^{35}H^{18} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO^5$.

Éthylcodéine ..... $C^{39}H^{24} = \left.\begin{matrix} C^{35}H^{18} \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} AzO^5$. (How.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la quinine. $C^{20}H^{12}AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{10} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO^2$.

Éthylquinine .... $C^{24}H^{16}AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{10} \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} AzO^2$. (Strecker.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la quinine. $C^{20}H^{12}AzO^2 = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{10} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO^2$.

Méthylquinine. $C^{22}H^{14}AzO^2$.. $= \left.\begin{matrix} C^{20}H^{10} \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} AzO^2$. (Strecker.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la cinchonine. $C^{20}H^{12}AzO = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{10} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO$.

Méthylcinchonine..... $C^{22}H^{14} = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{10} \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} AzO$. (Stahlschmidt.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la conine..... $C^{16}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$.

Éthylconine..... $C^{20}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{13} \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az$. (Kékulé et Planta.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la conine..... $C^{16}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$.

Méthylconine..... $C^{18}H^{17}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{13} \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az$.

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la méthylconine. $C^{18}H^{17}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{13} \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} Az$.

Hydrate d'oxyde de méthyl-éthylconylammonium... $C^{22}H^{21}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{13} \\ C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} AzO,HO$.

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la nicotine..... $C^{20}H^{14}Az^2$ (1).

Éthylnicotine..... $C^{14}H^{12}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az. (Kékulé et Planta.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la nicotine.... $C^{20}H^{14}Az^2$.

Méthylnicotine..... $C^{12}H^{10}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ Az. (Stahdschmidt.)

Action de l'éther amyliodhydrique sur la nicotine..... $C^{20}H^{14}Az^2$.

Amylnicotine..... $C^{20}H^{18}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az. (Stahlschmidt.)

Alcaloïdes produits par l'action des éthers éthyliodhydrique, C^4H^5I, méthyliodhydrique, C^2H^3I, amyliodhydrique, $C^{10}H^{11}I$, céthyliodhydrique, $C^{32}H^{33}I$, éthylcyanique, C^4H^5O,C^2AzO, et méthylcyanique, C^2H^3O,C^2AzO, sur les bases organiques artificielles.

Action de l'éther éthyliodhydrique sur l'éthylconine... $C^{20}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{13} \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de biéthylconylammonium.. $C^{24}H^{23}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{13} \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (Kékulé et Planta.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur l'aniline..... $C^{12}H^7Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Éthylaniline..... $C^{16}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur l'éthylaniline... $C^{16}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Biéthylaniline..... $C^{20}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

(1) Plusieurs chimistes admettent pour la formule de la nicotine, $C^{10}H^7Az$. La formule $C^{20}H^{14}Az^2$ correspond à 4 volumes de vapeur. Cependant, dans les composés qu'elle forme avec l'éthyle, le méthyle, l'amyle, etc., elle se dédouble en $\begin{matrix} C^{10}H^7Az \\ C^{10}H^7Az. \end{matrix}$ Du reste, les expériences de MM. Kékulé et Planta ont démontré que, dans la nicotine, le groupement $C^{10}H^7$ est l'équivalent de H^3 ; la nicotine dérive donc de 2 molécules d'ammoniaque dans lesquelles tout l'hydrogène est remplacé par $C^{10}H^7$:

$$C^{20}H^{14}Az^2 = \left.\begin{matrix} (C^{10}H^7)Az \\ (C^{10}H^7)Az \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} (H,H,H)Az \\ (H,H,H)Az \end{matrix}\right\}$$

Action de l'éther méthyli dhydrique sur l'éthylaniline.. $C^{16}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Méthylaniline..... $C^{18}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther amyliodhydrique sur l'éthylaniline... $C^{16}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Amyléthylaniline..... $C^{26}H^{21}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la biéthylaniline. $C^{20}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ Az

Hydrate d'oxyde de phénytriéthylammonium. $C^{24}H^{20}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (Hofmann.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur l'aniline..... $C^{12}H^{7}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Méthylaniline..... $C^{14}H^{9} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la méthylaniline. $C^{14}H^{9}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ H \end{matrix}\right\}$ A

Biméthylaniline..... $C^{16}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther amyliodhydrique sur la méthylaniline. $C^{14}H^{9}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Amylméthylaniline..... $C^{24}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur l'amylméthylaniline..... $C^{24}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az

Hydrate d'oxyde de méthylamylphénylammonium.. $C^{28}H^{24}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (Hofmann.)

Action de l'éther amyliodhydrique sur l'aniline..... $C^{12}H^{7}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Amylaniline..... $C^{22}H^{17}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'éther amyliodhydrique sur l'amylaniline... $C^{22}H^{17}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Biamylaniline..... $C^{32}H^{27}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'éther cétyliodhydrique sur l'aniline..... $C^{12}H^{7}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Cétylaniline..... $C^{44}H^{39} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{32}H^{33} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (FRIDAU.)

Action de l'éther cétyliodhydrique sur la céthylaniline.. $C^{44}H^{39}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{32}H^{33} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Bicétylaniline..... $C^{56}H^{67}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \end{matrix}\right\}$ Az. (FRIDAU.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la chloraniline. $C^{12}H^{6}ClAz = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Cl \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Éthylchloraniline..... $C^{16}H^{10}ClAz = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Cl \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur l'éthylchloraniline. $C^{16}H^{10}ClAz = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Cl \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Biéthylchloraniline..... $C^{20}H^{14}ClAz = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Cl \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la bromaniline. $C^{12}H^{6}BrAz = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Br \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Éthylbromaniline..... $C^{16}H^{10}BrAz = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}Br \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (HOFMANN.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la nitraniline. $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}(AzO^{4}) \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Éthylnitraniline.... $C^{16}H^{10}(AzO^4) = \left.\begin{matrix} C^{12}H^4(AzO^4) \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la pipéridine.... $C^{10}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Éthylpipéridine..... $C^{14}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az. (Cahours.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur l'éthylpipéridine. $C^{14}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de diéthylpipérylammonium. $C^{18}H^{20}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (Cahours.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la pipéridine... $C^{10}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Méthylpipéridine..... $C^{12}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ Az. (Cahours.)

Actioh de l'éther méthyliodhydrique sur la méthylpipéridine. $C^{12}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de diméthylpipérylammonium. $C^{14}H^{16}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (Cahours.)

Action de l'éther amyliodhydrique sur la pipéridine.... $C^{10}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Amylpipéridine..... $C^{20}H^{21}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az. (Cahours.)

Action du chlorure de cyanogène sur la pipéridine. = $C^{10}H^{11}Az$.

Pipérylurée..... $C^{12}H^{12}Az^2O^2$.

Action de l'éther éthylcyanique sur la pipéridine. $C^{10}H^{11}Az$.

Éthylpipérylurée..... $C^{16}H^{16}Az^2O^2$.

Action de l'éther méthylcyanique sur la pipéridine. $C^{10}H^{11}Az$.

Méthylpipérylurée..... $C^{14}H^{14}Az^2O^2$. (Cahours.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur l'éthylamine..... $C^4H^7Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Biéthylamine..... $C^8H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther amyliodhydrique sur la biéthylamine..... $C^8H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az

Biéthylamylamine..... $C^{18}H^{21}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az.

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la biéthylamylamine. $C^{18}H^{21}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de triéthylamylammonium.. $C^{22}H^{26},AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ AzO,HO.

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la biéthylamylamine. $C^{18}H^{21} = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de biéthylméthylamylammonium.. $C^{20}H^{24}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^2H^3 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ AzO,HO.

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la biéthylamine.... $C^{12}H^{14} = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Triéthylamine..... ..... $C^{12}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la triéthylamine.. $C^{12}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de tétréthylammonium..... $C^{16}H^{20}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (Hofmann.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la triéthylamine. $C^{12}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de triéthylméthylammonium.. $C^{14}H^{18}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (Hofmann.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la méthylamine.. $C^2H^5Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Biméthylamine..... $C^4H^7Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la biméthylamine... $C^4H^7 = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Triméthylamine..... $C^6H^9Az = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ Az. (Hofmann.)

Action de l'éther méthyliodhydrique sur la triméthylamine. $C^6H^9 = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium..... $C^8H^{12}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (HOFMANN.)

Action de l'éther amyliodhydrique sur l'amylamine.... $C^{10}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Biamylamine..... $C^{20}H^{23}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Action de l'éther amyliodhydrique sur la biamylamine. $C^{20}H^{23}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Triamylamine..... $C^{30}H^{33}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az.

Action de l'éther amyliodhydrique sur la triamylamine. $C^{30}H^{33}Az = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az.

Hydrate d'oxyde de tétramylammonium..... $C^{40}H^{44}AzO,HO = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ AzO,HO. (HOFMANN.)

Action de l'éther éthyliodhydrique sur la caprylamine.. $C^{16}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Éthylcaprylamine..... $C^{20}H^{23}Az = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

RECHERCHE DES ALCALIS ORGANIQUES DANS UN CAS D'EMPOISONNEMENT.

On doit à M. Stas une méthode générale qui permet de reconnaître, d'une manière certaine, la présence d'un alcaloïde dans les cas d'empoisonnement.

Le procédé qu'indique ce chimiste, pour rechercher les alcaloïdes dans une substance soumise à une analyse médico-légale, est à peu près le même que celui qui est employé pour extraire ces bases des végétaux qui les renferment. La seule différence consiste dans les procédés qui sont employés pour les mettre en liberté et les présenter au dissolvant.

On sait que les alcalis forment des sels acides, qui sont en même temps solubles dans l'eau et l'alcool; on sait aussi qu'une solution de ces sels

acides est susceptible d'être décomposée, de façon que la base, mise en liberté, reste momentanément, ou d'une manière permanente, en solution dans le liquide. M. Stas a reconnu que *tous les alcaloïdes solides et fixes, maintenus à l'état de liberté dans un liquide, peuvent être enlevés par l'éther, quand ce dernier corps est en quantité suffisante.*

Ainsi, pour retirer un alcaloïde d'une matière suspecte, le seul problème à résoudre consiste à éliminer, à l'aide de moyens simples, les substances étrangères, et à trouver ensuite une base qui, tout en rendant l'alcaloïde libre, le maintienne en solution, pour que l'éther puisse l'enlever.

L'intervention successive de l'eau et de l'alcool à différents états de concentration suffit pour séparer les matières étrangères, et obtenir sous un petit volume une solution dans laquelle l'alcaloïde doit se trouver.

Les bicarbonates de potasse ou de soude, ou ces alcalis à l'état caustique, sont les composés convenables pour mettre les alcaloïdes en liberté, tout en les conservant en solution, surtout si ces derniers corps ont été combinés avec un excès d'acide tartrique et même d'acide oxalique.

Pour éliminer des matières suspectes, les substances étrangères, animales ou autres, on a généralement recours à l'action de l'acétate tribasique de plomb ; on précipite ensuite le plomb par un courant d'acide sulfhydrique. Cependant cette manière de procéder présente plusieurs inconvénients. D'abord il s'en faut de beaucoup que l'acétate tribasique de plomb, versé même en très grand excès, précipite toutes les matières étrangères ; ensuite l'acide sulfhydrique qui sert à éliminer le plomb reste en combinaison avec certaines matières organiques qui deviennent ainsi altérables par l'action de l'air et d'une chaleur même très faible ; alors les liquides qui ont été précipités par l'acétate basique de plomb, et dont on a séparé ensuite le plomb par l'acide sulfhydrique, se colorent rapidement à l'air, et exhalent en même temps une odeur infecte qui s'attache avec ténacité aux matières qu'on retire de ces liquides.

L'emploi d'un sel de plomb présente un autre inconvénient : c'est celui d'introduire, dans des matières suspectes, des métaux étrangers qui empêchent de rechercher les autres substances minérales. L'emploi successif de l'eau et de l'alcool à différents états de concentration permet au contraire de rechercher les substances minérales. Il est à peine nécessaire de dire que, dans les recherches médico-légales sur les alcaloïdes, on ne doit pas avoir recours à l'emploi du charbon animal pour décolorer les liquides ; on s'exposerait à perdre tout l'alcaloïde contenu dans la matière suspecte. Il est généralement reconnu que le charbon retient les alcalis organiques, en même temps qu'il fixe les matières colorantes et odorantes.

Pour mettre en pratique les principes qui viennent d'être exposés, il faut procéder à l'analyse de la manière suivante. Supposons d'abord qu'il s'agisse de rechercher un alcaloïde dans le contenu de l'estomac ou des

intestins. Il faut commencer par additionner ces matières avec le double de leur poids d'alcool pur et le plus concentré possible (1); on ajoute ensuite, suivant la quantité et l'état de la matière suspecte un demi-gramme à 2 grammes d'acide tartrique ou d'acide oxalique, mais de préférence l'acide tartrique; on introduit le mélange dans un ballon et l'on chauffe jusqu'à 60° ou 75°. Après le refroidissement complet, on jette le tout sur un filtre, on lave le produit insoluble à l'aide de l'alcool concentré; on évapore ensuite le liquide filtré dans le vide, ou si l'on n'a pas de machine pneumatique à sa disposition, on abandonne le liquide dans un fort courant d'air à une température qui ne doit pas dépasser 35°.

Si, après la volatilisation de l'alcool, le résidu renferme des corps gras ou d'autres matières insolubles, on verse de nouveau le liquide sur un filtre mouillé par de l'eau distillée; on évapore ensuite dans le vide, jusqu'à presque siccité, le liquide filtré auquel on a joint l'eau de lavage du filtre. A défaut d'une machine pneumatique, on place le vase qui renferme le liquide sous une grande cloche, au-dessus de l'acide sulfurique concentré. On reprend ensuite le résidu par de l'alcool anhydre et froid, en prenant la précaution d'épuiser la matière; on évapore l'alcool à l'air libre à la température ordinaire ou mieux dans le vide; on dissout le résidu acide dans la plus petite quantité d'eau possible. On introduit la solution dans un petit flacon éprouvette, et l'on ajoute peu à peu du bicarbonate de soude ou du bicarbonate de potasse pur et pulvérisé, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité ne produise plus d'effervescence. On agite alors le tout avec quatre ou cinq fois son volume d'éther pur et l'on abandonne au repos. Quand l'éther surnageant est parfaitement éclairci, on en décante une petite partie dans une capsule de verre, et on l'abandonne dans un lieu bien sec à l'évaporation spontanée.

Maintenant deux ordres de faits peuvent se présenter : ou bien l'alcaloïde contenu dans la matière suspecte est liquide et volatil, ou bien il est solide et fixe.

Recherche d'un alcaloïde liquide et volatil. — Lors de la présence d'un alcaloïde liquide et volatil, on observe, après l'évaporation de l'éther, autour de la paroi interne de la capsule, de faibles stries liquides qui se rendent lentement au fond du vase. Dans cette circonstance, sous l'influence de la chaleur seule de la main, le contenu de la capsule exhale une odeur plus ou moins désagréable, qui devient, suivant la nature de l'alcaloïde, piquante, suffocante et irritante; il présente, en un

(1) Lorsqu'il faut rechercher un alcaloïde dans le tissu d'un organe, comme le foie, le cœur, les poumons, etc., il est nécessaire de diviser cet organe en petits fragments, de mouiller la masse avec de l'alcool pur et concentré, d'exprimer ensuite, et, à l'aide de l'alcool, d'enlever au tissu toutes les substances solubles qu'il peut contenir. On agit sur le liquide obtenu comme pour un mélange de matière suspecte et d'alcool.

mot, une odeur qui rappelle celle d'un alcali volatil, masquée par une odeur animale.

Si l'on découvre quelque indice de la présence d'un alcaloïde volatil, on ajoute alors au contenu du flacon dont on a décanté une petite quantité d'éther, 1 ou 2 centimètres cubes d'une forte solution de potasse ou de soude caustique, et l'on agite de nouveau le mélange. Après un repos convenable, on décante l'éther dans un flacon éprouvette, on épuise le mélange par trois ou quatre traitements à l'éther, et l'on réunit tout le liquide éthéré dans le même flacon. On verse ensuite dans cet éther, tenant l'alcaloïde en solution, 1 ou 2 centimètres cubes d'eau acidulée par un cinquième de son poids d'acide sulfurique pur ; on agite pendant quelque temps et l'on abandonne au repos ; on décante l'éther surnageant et on lave le liquide acide à l'aide d'une nouvelle quantité d'éther. Comme les sulfates d'ammoniaque, de nicotine, d'aniline, de quinoléine, de picoline et de pétinine, sont entièrement insolubles dans l'éther, l'eau acidulée par l'acide sulfurique renferme maintenant l'alcaloïde sous un petit volume et à l'état de sulfate pur, tandis que le sulfate de conicine étant soluble dans l'éther, celui-ci peut contenir une petite quantité de cet alcaloïde, mais la majeure partie reste toujours en dissolution dans l'eau acide. L'éther, de son côté, retient toutes les matières animales qu'il a enlevées à la solution alcaline. Son évaporation spontanée laisse donc une petite quantité d'un résidu faiblement coloré en jaune, d'une odeur animale repoussante, mêlé d'une certaine quantité de sulfate de conicine, quand, par exemple, cet alcaloïde existe dans la matière suspecte soumise à l'analyse.

Pour extraire l'alcaloïde de la solution du sulfate acide, on additionne celle-ci d'une solution aqueuse et concentrée de potasse ou de soude caustique ; on agite et l'on épuise le mélange par de l'éther pur. L'éther dissout l'ammoniaque et l'alcaloïde devenus libres. On abandonne la solution éthérée à l'évaporation spontanée à la plus basse température possible. La presque totalité de l'ammoniaque se volatilise avec l'éther, tandis que l'alcaloïde reste pour résidu. Pour éliminer les dernières traces d'ammoniaque, on expose un instant le vase renfermant l'alcaloïde, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, et l'on obtient l'alcali organique avec les caractères physiques et chimiques qui lui appartiennent et qu'il s'agit alors de déterminer rigoureusement.

M. Stas a pu reconnaître ainsi la présence de la nicotine dans le sang du cœur d'un chien empoisonné par 2 centimètres cubes de nicotine introduits par la gueule.

Recherche d'un alcaloïde solide et fixe. — Lorsque l'alcaloïde est solide et fixe, il peut arriver, suivant la nature de l'alcali, que l'évaporation de l'éther provenant du traitement de la matière acide à laquelle on a ajouté du bicarbonate de soude laisse ou ne laisse pas un résidu renfermant un alcaloïde. Dans cette dernière alternative, on ajoute une dissolution de potasse ou de soude caustique au liquide,

et l'on agite vivement avec de l'éther. Celui-ci dissout l'alcaloïde devenu libre et resté dans la solution de potasse ou de soude. Dans l'un et l'autre cas on épuise la matière par de l'éther. Quel que soit le réactif qui ait mis l'alcaloïde en liberté, que ce soit le bicarbonate de soude ou de potasse, la soude ou la potasse caustique, il reste par l'évaporation de l'éther, autour de la capsule, un corps solide, mais le plus souvent une liqueur incolore, laiteuse, tenant des corps solides en suspension. L'odeur de la matière est animale, désagréable, mais nullement piquante. Elle bleuit d'une manière permanente le papier de tournesol.

Quand on découvre ainsi un alcaloïde solide, la première chose à faire, est de l'obtenir à l'état cristallisé, afin de pouvoir déterminer sa forme. On verse donc quelques gouttes d'alcool dans la capsule qui renferme l'alcaloïde, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Mais il est bien rare que l'alcaloïde retiré par le procédé indiqué soit assez pur pour pouvoir cristalliser; presque toujours il est souillé par des matières étrangères. Pour l'isoler de ces substances, on verse dans la capsule quelques gouttes d'eau faiblement acidulée par de l'acide sulfurique, et on les promène dans la capsule pour mettre le liquide acide en contact avec la matière. Généralement on observe que l'eau acide ne mouille pas la paroi du vase; la matière qui y est contenue se sépare en deux parties, l'une, formée de matière grasse verte, adhérente à la paroi, l'autre, alcaline, se dissout et se transforme en sulfate acide. On décante avec précaution le liquide acide, qui doit être limpide et incolore si l'opération est bien exécutée, on lave la capsule avec quelques gouttes d'eau acidulée qu'on ajoute au premier liquide, et l'on évapore le mélange jusqu'aux trois quarts dans le vide, ou bien sous une simple cloche au-dessus de l'acide sulfurique. On verse ensuite dans le résidu une solution très concentrée de carbonate de potasse pur, et l'on reprend enfin le tout par l'alcool anhydre. Celui-ci dissout l'alcaloïde, tandis qu'il laisse intacts le sulfate de potasse et l'excès de carbonate de potasse. L'évaporation de la solution alcoolique fournit l'alcaloïde cristallisé, dont la nature est déterminée par l'étude des propriétés physiques et chimiques.

L'acide phosphomolybdique peut être employé pour déceler la présence des bases organiques; il les précipite toutes, à l'exception toutefois des amides à réaction alcaline : le précipité est tellement peu soluble dans l'eau contenant une petite quantité de l'agent précipitant, que l'on peut fonder sur cette propriété un mode de dosage de la majeure partie des alcaloïdes. Voici la marche générale à suivre :

Le mélange suspect est épuisé par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis le produit est amené à une consistance sirupeuse par une évaporation à 30°. La liqueur filtrée est traitée par un excès d'acide phosphomolybdique; le précipité est séparé, lavé avec de l'eau aiguisée d'acide

phosphomolybdique et d'acide azotique, puis introduit dans un ballon contenant de la baryte caustique; on chauffe, et l'on dirige les produits de l'évaporation, au moyen d'un tube abducteur, dans un tube à boules contenant de l'acide chlorhydrique. Si la base organique est volatile, elle se retrouvera dans le récipient; si au contraire elle est fixe, on neutralise le résidu au moyen d'un courant d'acide carbonique, et puis on épuise par de l'alcool concentré, qui ne manque pas de dissoudre l'alcaloïde et de le donner dans un état de pureté plus ou moins grand.

Pour donner une idée de la sensibilité de ce nouveau réactif, il suffit de dire que $0^{gr},000071$ de strychnine forment un précipité très appréciable dans un centimètre cube de la solution d'acide phosphomolybdique.

(M. Sonnenschein.)

ALCALIS NATURELS SOLIDES ET FIXES.

BASES EXTRAITES DE L'OPIUM.

MORPHINE. $C^{34}H^{19}AzO^{6},2HO$.

C^{34}.....	2550,00	.....	71,57
H^{19}.....	237,50	.....	6,66
Az.....	175,00	.....	4,91
O^{6}.....	600,00	.....	16,86
	3562,50		100,00

Historique. — La morphine a été découverte par Sertuerner en 1816. Au XVIIe siècle, cette substance était déjà connue à l'état impur sous le nom de *magisterium opii*.

Propriétés. — La morphine cristallise en prismes rectangulaires terminés par des biseaux; souvent aussi on la trouve cristallisée en octaèdres. Elle contient 2 équivalents d'eau qu'elle peut perdre par l'action de la chaleur; ses cristaux sont inaltérables à l'air et entrent en fusion à une douce température. La morphine, chauffée à l'air, brûle comme une résine et laisse un résidu charbonneux. Elle est à peine soluble dans l'eau : l'eau bouillante en dissout un centième de son poids, et l'eau froide n'en dissout pas plus d'un millième; sa dissolution est très amère, et possède une réaction alcaline. La morphine se dissout dans 30 parties d'alcool bouillant, elle est presque insoluble dans l'éther. Cette propriété est importante, car elle permet de séparer la morphine de la narcotine, qui se dissout facilement dans l'éther. 100 parties de chloroforme dissolvent 0,57 de morphine.

La morphine est soluble dans la potasse, la soude, l'ammoniaque et même la chaux. On doit bien se garder, dans la préparation de cet alcaloïde, d'employer un excès de base.

La morphine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Le chlore humide décompose la morphine.

L'iode produit avec la morphine une combinaison particulière, l'*iodomorphine*, qui a pour formule $(C^{34}H^{19}AzO^6)^4,I^6$. L'iodomorphine se présente sous l'aspect de flocons bruns; elle se dissout à chaud dans les liqueurs acides ou alcalines. Le mercure lui enlève une partie de l'iode qu'elle renferme et la convertit en une masse amorphe de couleur jaune, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool et très soluble dans les liqueurs alcalines. (PELLETIER.)

Quand on chauffe à 200° un mélange de morphine et de potasse caustique, un produit alcalin, contenant de la méthylamine, passe à la distillation. (M. WERTHEIM.)

L'éther iodhydrique réagit à chaud sur la morphine et donne une poudre cristalline, l'*iodhydrate d'éthylmorphine*, $C^{34}H^{18}(C^4H^5)AzO^6,HI,HO$:

$$\underbrace{C^{34}H^{19}AzO^6}_{\text{Morphine.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\substack{\text{Iodure}\\ \text{d'éthyle.}}} = \underbrace{C^{38}H^{23}AzO^6,HI}_{\substack{\text{Iodhydrate}\\ \text{d'éthylmorphine.}}}.$$

Ce sel cristallise en aiguilles soyeuses et incolores. Il est peu soluble dans l'alcool absolu et très soluble dans l'eau. La dissolution aqueuse d'iodhydrate d'éthylmorphine n'est pas précipitée par les alcalis. Lorsqu'on la traite par l'oxyde d'argent, elle laisse déposer une masse amorphe d'un brun foncé.

L'iodure de méthyle produit avec la morphine une combinaison analogue à l'iodhydrate d'éthylmorphine. L'*iodhydrate de méthylmorphine* a pour formule $C^{34}H^{18}(C^2H^3)AzO^6,HI,2HO$; il cristallise en aiguilles rectangulaires incolores, qui sont très solubles dans l'eau bouillante et deviennent anhydres par la dessiccation.

L'oxyde d'argent l'attaque et le transforme en une masse brune amorphe. (M. How.)

Un cristal de morphine, placé dans une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, se recouvre au bout de quelque temps d'un dépôt floconneux d'hydrate d'oxyde de cuivre. La morphine se comporte avec une dissolution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque comme avec le liquide cuivrique. Cette réaction, étant particulière à la morphine et à ses sels, pourrait conduire à un mode de dosage de cet alcali. (M. KIEFFER.)

La morphine agit sur l'économie animale comme un poison énergique.

Nous ferons connaître maintenant les caractères distinctifs de la morphine à l'état libre, ou combinée avec les acides. Ces caractères sont importants à constater, surtout dans les cas de médecine légale.

L'acide azotique colore la morphine en jaune et en rouge. Cette propriété se rencontre aussi dans la brucine.

L'acide iodique produit, avec la morphine libre ou combinée, une coloration d'un rouge brun; il se manifeste dans cette réaction une odeur

d'iode : ce caractère a été indiqué pour la première fois par Sérullas, qui a prouvé qu'on peut reconnaître ainsi dans une liqueur $\frac{1}{7000}$ de morphine.

Les sels de peroxyde de fer colorent en bleu une dissolution de morphine, mais la teinte n'est pas persistante. Il se fait dans cette réaction un sel de morphine, et le fer, ramené à l'état de sel au minimum, se combine avec un acide provenant de la morphine, et forme du *morphite de fer*. (PELLETIER.)

Le chlorure d'or colore également en bleu les dissolutions de morphine, cette coloration est produite par la réduction du métal. Au contact de la morphine, le permanganate de potasse prend une teinte verte.

Pour découvrir la morphine dans une matière animale, on peut dessécher cette matière entre 100° et 110°, en y ajoutant préalablement de l'alumine, et reprendre par l'eau froide aiguisée d'acide acétique le résidu bien porphyrisé. La dissolution, traitée par l'ammoniaque, laisse précipiter la morphine, qu'on reconnaît ensuite à ses divers caractères.

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION. — Quand on pratique des incisions sur les grandes capsules des différentes espèces de *Papaver*, on obtient un suc laiteux qui, après avoir été évaporé, porte le nom d'*opium*.

Cet extrait contient un assez grand nombre de principes immédiats ; on en a retiré huit bases organiques, qui sont : la morphine, la codéine, la narcotine, la thébaïne, la pseudomorphine, la porphyroxine, la narcéine, et enfin la papavérine. On trouve, en outre, dans l'opium, une substance neutre non azotée, la méconine, du caoutchouc, des matières colorantes, des sulfates et un acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide méconique*. L'analyse immédiate de l'opium est une des opérations les plus délicates de la chimie organique.

Voici une analyse qui représente assez bien la composition moyenne des opiums du commerce :

Morphine	10,842
Narcotine	6,808
Codéine	0,678
Narcéine	6,662
Méconine	0,804
Acide méconique	5,124
Caoutchouc	6,012
Résine	3,582
Matière grasse	2,166
Matière extractive	25,200
Gomme	1,042
Mucilage	19,086
Eau	9,846
Perte	2,148
	100,00

(M. MULDER.)

Le précipité que forme l'ammoniaque dans une infusion d'opium est un mélange de morphine, de méconine, de narcotine et de quelques matières colorantes.

Pour extraire la morphine de l'opium, on peut épuiser l'opium par l'eau froide, évaporer la liqueur à consistance sirupeuse, et, pendant qu'elle est chaude, y ajouter du carbonate de soude jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniaque ait cessé. Le précipité qui se forme est, au bout de vingt-quatre heures, jeté sur un filtre et lavé à l'eau froide. Lorsque les eaux de lavage passent incolores, on l'épuise par l'acide acétique étendu. Il faut, dans cette dernière opération, n'employer à la fois qu'une petite quantité d'acide, et attendre, pour en ajouter de nouveau, que la portion dont on se sert soit parfaitement saturée. On filtre ; on décolore la liqueur par le noir animal et l'on y verse de l'ammoniaque qui produit un précipité abondant. Après avoir lavé ce précipité, on le dissout à chaud dans l'alcool, qui dépose par le refroidissement de beaux cristaux de morphine pure. (M. MERCK.)

On a proposé aussi de mélanger l'extrait aqueux d'opium avec un lait de chaux, de faire bouillir quelque temps ce mélange, et de le filtrer sur une toile. La liqueur ainsi obtenue est évaporée jusqu'à ce que son poids égale environ le double de celui de l'opium employé; on y ajoute ensuite du sel ammoniac, la morphine se précipite ; on reprend cette base par l'acide chlorhydrique, et après avoir décoloré le chlorhydrate de morphine par le noir animal, on le décompose par l'ammoniaque.

(MM. THIBOUMÉRY et MOUR.)

La morphine s'extrait encore de l'opium par la méthode suivante : L'opium est mis en digestion avec 8 parties d'eau et 2 parties d'acide chlorhydrique pur. Au bout de six heures, on décante l'extrait acide et l'on y dissout 4 parties de chlorure de sodium : la narcotine se précipite, tandis que la morphine reste en dissolution. La liqueur est décantée, on la mélange ensuite avec un excès d'ammoniaque, et, après l'avoir chauffée légèrement, on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures. Le nouveau précipité qui se forme est jeté sur un filtre, lavé avec une petite quantité d'eau et soumis à la dessiccation. On l'épuise par l'alcool à 82°, qui laisse à l'état insoluble différents sels, tels que des malates, des méconates, des phosphates et des substances colorantes. La liqueur alcoolique, soumise à l'évaporation, laisse pour résidu de la morphine à peu près incolore, mais contenant encore une petite quantité de narcotine. On dissout ce résidu dans l'acide chlorhydrique, et l'on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation. Il se dépose une masse saline que l'on comprime entre des doubles de papier à filtrer. La narcotine, dont le chlorhydrate cristallise difficilement, reste dans les eaux mères. On purifie le chlorhydrate de morphine en le faisant cristalliser, puis on le décompose par l'ammoniaque. (WITTSTOCK.)

Le procédé le plus généralement employé est celui de Robertson, modifié par MM. Gregory et Robiquet. On fait macérer l'opium dans de

l'eau à 38°, et on lui enlève ainsi tous les principes solubles qu'il contient. Les eaux de lavage sont évaporées avec du carbonate de chaux, qui sature les acides libres, quand les liqueurs sont amenées à consistance sirupeuse, on les traite par du chlorure de calcium qui précipite l'acide méconique à l'état de méconate de chaux; ce sel entraîne avec lui une matière colorante. Les bases de l'opium restent dans la liqueur à l'état de chlorhydrates. On concentre de nouveau la liqueur; elle laisse déposer du méconate de chaux, et abandonne bientôt des cristaux de chlorhydrates de morphine et de codéine; on purifie facilement ces deux sels par des cristallisations répétées et à l'aide du charbon animal.

Les deux chlorhydrates sont dissous dans l'eau et traités par l'ammoniaque, qui détermine la précipitation de la morphine et retient la codéine en dissolution. On purifie complétement la morphine en la faisant cristalliser dans l'alcool.

ESSAI DES OPIUMS.

L'opium de bonne qualité, mélangé avec de l'eau froide, doit complétement se diviser, son principe extractif se dissoudre et la partie résinoïde se séparer. La liqueur, d'abord trouble, doit s'éclaircir promptement par le repos, en prenant une couleur brune plus ou moins foncée, suivant la quantité de matière extractive que contient l'opium, et en tenant compte, toutefois, de la quantité d'eau employée. La dissolution filtrée, acide au papier de tournesol, doit donner, avec les sels de peroxyde de fer, une coloration très prononcée, rouge vineux (méconate de fer); avec le chlorure de calcium, un abondant précipité blanc sale, formé de méconate de chaux; avec l'ammoniaque instillée goutte à goutte, un précipité grenu, abondant, de morphine brute, mélangée de résine, de narcotine et d'une petite quantité de méconate de chaux. La liqueur qui surnage le précipité de méconate et de sulfate de chaux, étant filtrée et évaporée, doit se prendre en une masse cristalline, grenue, de chlorhydrate de morphine; de plus, la solution aqueuse d'opium se mêle à l'alcool, sans produire de dépôt. (M. Berthemot.)

La valeur commerciale et thérapeutique des opiums étant dépendante de la quantité de morphine qu'ils contiennent, il est utile de pouvoir doser facilement cet alcali. L'essai peut se faire par le procédé ordinaire d'extraction de la morphine, ou par les suivants :

1° Quinze grammes d'opium sont délayés dans 60 grammes d'alcool à 71°; la liqueur est filtrée, le marc est exprimé et épuisé par 40 grammes d'alcool au même degré. Les teintures sont réunies dans un flacon à large ouverture, dans lequel on a eu soin de mettre 4 grammes d'ammoniaque. Au bout de quarante-huit heures, la morphine et la narcotine ont cristallisé. Le dépôt cristallisé est séché, pulvérisé et traité sur un filtre par de l'eau distillée, afin de le débarrasser du méconate d'am-

moniaque qu'il renferme, puis on sépare la narcotine par la décantation dans l'eau, qui n'enlève que la narcotine plus légère.

(M. Guilliermond.)

On a modifié ce mode de séparation en recourant à l'emploi de cinq ou six lavages faits avec 4 à 5 grammes d'éther. Ces lavages, pratiqués sur les cristaux préalablement pulvérisés, laissent la morphine pure, qui est ensuite desséchée et pesée. (M. Mialhe.)

On a également proposé de faire bouillir le mélange de morphine et de narcotine provenant de la précipitation des teintures alcooliques par l'ammoniaque avec une dissolution étendue de sulfate de cuivre. Ce sel est décomposé par la morphine seulement : il se forme du sulfate de morphine et un précipité de sulfate de cuivre tribasique, tandis que la narcotine reste à l'état insoluble dans la liqueur. On a donc, après filtration, une dissolution de sulfate de morphine et de sulfate de cuivre ; on sépare le cuivre en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution ; on filtre et l'on traite la liqueur par l'ammoniaque, qui précipite la morphine pure. (M. de Vry.)

2° On pèse 25 grammes d'opium divisé en tranches très-minces qu'on laisse macérer dans 150 grammes d'eau pure ; après vingt-quatre heures de contact, on triture dans un mortier jusqu'à ce que la matière hydratée soit en bouillie claire, puis on décante sur un filtre les parties les plus divisées que le liquide tient en suspension ; on ajoute de l'eau au résidu, qu'on triture de nouveau et qu'on décante sur le même filtre ; on lave avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide passe incolore, on ajoute à la dissolution filtrée un excès de chaux hydratée. On porte le mélange à l'ébullition pendant cinq minutes environ ; on filtre et l'on acidule la dissolution filtrée avec de l'acide chlorhydrique qui sature la chaux et s'unit à la morphine. On précipite la morphine par l'ammoniaque, dont on chasse l'excès par l'ébullition. On recueille la morphine sur un filtre, on la lave avec de l'eau alcoolisée, puis on la fait dissoudre avec de l'alcool bouillant ; elle cristallise par refroidissement ; il suffit alors de la laver à l'éther pour éliminer la narcotine ; on la fait dessécher et l'on en évalue le poids. (MM. Payen et Couerbe.)

3° On laisse macérer dans 60 centimètres cubes d'eau 15 grammes d'opium coupé en tranches minces, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Après vingt-quatre heures, on verse le produit de la macération dans un mortier pour diviser exactement l'opium à l'aide du pilon. La liqueur trouble est versée sur un filtre, et, lorsque le liquide est écoulé, on lave le filtre avec 15 centimètres cubes d'eau qui ont servi à laver le mortier et le flacon dans lequel s'est faite la macération. Le même lavage doit être recommencé une deuxième et une troisième fois avec 10 centimètres cubes d'eau chaque fois. L'opium est alors suffisamment épuisé. On prend un tiers de la liqueur pour déterminer la quantité d'ammoniaque nécessaire à la précipitation de la morphine. L'ammoniaque doit être ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une burette

graduée (*fig.* 70), et l'on s'arrête au moment où la liqueur présente une légère odeur ammoniacale. On note la quantité d'ammoniaque absorbée. Le dosage de la morphine s'opère sur les deux autres tiers de la liqueur, qui représentent 10 grammes d'opium. Il faut ajouter à ces liqueurs leur volume d'alcool à 85° et une quantité d'ammoniaque double de celle exigée dans le premier essai. (Il est nécessaire d'employer un léger excès d'ammoniaque pour obtenir la séparation complète de la morphine.) Après avoir agité la liqueur, on l'abandonne au repos dans un flacon bien bouché. Il se dépose bientôt des cristaux de narcotine en aiguilles fines, peu colorées, et des cristaux de morphine en prismes plus volumineux et un peu plus colorés. Au bout de deux ou trois jours, on agite le flacon et on laisse de nouveau en repos pendant quelques heures, pour donner à la morphine le temps de se précipiter complétement. Les cristaux sont recueillis sur un filtre et lavés avec 15 à 20 centimètres cubes d'alcool très faible. Ce lavage entraîne les eaux mères et en même temps débarrasse les cristaux de la matière colorante qui les souille. Il reste des cristaux de morphine peu colorés et des cristaux blancs de narcotine. Lorsque ces cristaux sont secs, on verse sur le filtre 10 à 15 centimètres cubes d'éther pur, puis en deux ou trois fois, de 10 à 15 centimètres cubes de chloroforme. Les cristaux de narcotine se dissolvent instantanément dans le chloroforme, qui ne touche pas à la morphine. Enfin le filtre est lavé avec 15 centimètres cubes d'éther pour enlever les dernières traces de chloroforme et de narcotine. Le filtre est séché, les cristaux de morphine s'en détachent alors très-facilement; on les pèse, et, comme moyen de contrôle, on peut s'assurer s'ils sont entièrement solubles dans la potasse caustique. (M. Fordos.)

Fig. 70.

La morphine renferme souvent de la narcotine que l'on reconnaît, soit en traitant la morphine suspecte par l'éther, qui dissout à froid la narcotine et laisse la morphine intacte (Robiquet); soit par l'acide acétique faible, qui dissout à froid la morphine sans attaquer sensiblement la narcotine (Pelletier). Mais le meilleur moyen de s'assurer de la pureté de la morphine, consiste à la faire dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu, et à y verser une dissolution de potasse caustique à 20°; la morphine se dissout instantanément dans un excès d'alcali, la narcotine reste indissoute. (M. Liebig.)

L'opium peut contenir jusqu'à 10 et même 15 pour 100 de morphine.

SELS DE MORPHINE.

On prépare ces sels directement, en saturant la morphine par les acides: ils cristallisent souvent avec régularité; ils sont solubles dans l'alcool et l'eau, et peu solubles dans l'éther; leur saveur est amère et nauséabonde.

Ils sont précipités par l'ammoniaque, par les carbonates alcalins, à moins qu'ils ne soient additionnés d'acide tartrique, et par le tannin quand leurs dissolutions sont concentrées. Lorsqu'on les fait agir en petite quantité sur l'économie animale, ils produisent des effets narcotiques; si on les administrait à haute dose, leur action serait mortelle.

Les sels de morphine, qui sont si vénéneux pour l'homme, peuvent être supportés à des doses considérables par un grand nombre d'animaux, tels que les chiens, les chats, les oiseaux, les lapins et les singes. On a retiré jusqu'à 0gr,10 de morphine des urines d'un singe qui en un mois avait pris plus de 30 grammes de cet alcali. (M. FLANDIN.)

Les réactifs qui ont été employés précédemment pour reconnaître la morphine servent aussi à caractériser les sels de morphine; nous ajouterons seulement que ces sels réduisent les dissolutions d'or et d'argent, et qu'ils précipitent le bichlorure de platine et l'iodure de potassium.

Chlorhydrate de morphine. $C^{34}H^{19}AzO^6,HCl,6HO$. — Le chlorhydrate de morphine cristallise en fibres soyeuses qui sont solubles dans 20 parties d'eau froide, dans 1 partie d'eau bouillante, et plus solubles encore dans l'alcool. Ce sel devient anhydre lorsqu'on le chauffe à 130°. La dissolution de chlorhydrate de morphine produit, avec le bichlorure de platine, un précipité jaune et caillebotté de *chloroplatinate de morphine*, $C^{34}H^{19}AzO^6,HCl,PtCl^2$, qui se ramollit dans l'eau chaude et devient résineux; il s'en dissout une certaine quantité qu'on peut obtenir cristallisée par une évaporation à une douce chaleur (M. LIEBIG.)

Le mélange des dissolutions de chlorhydrate de morphine et de bichlorure de mercure donne un précipité blanc et cristallin de *chloromercurate de morphine*, $C^{34}H^{19}AzO^6,HCl,4HgCl$. Ce sel est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'acide chlorhydrique le dissout facilement et le laisse déposer en gros cristaux par l'évaporation spontanée. (M. HINTERBERGER.)

Iodhydrate de morphine. — L'iodhydrate de morphine apparaît sous la forme de petits prismes brillants très solubles. On l'obtient en mélangeant deux dissolutions, l'une contenant 2 parties d'acétate de morphine, l'autre 1 partie d'iodure de potassium. (M. WINCKLER.)

Fluorhydrate de morphine. — L'acide fluorhydrique se combine avec la morphine pour former un sel peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et l'éther. (M. ELDERHORST.)

Chlorate et perchlorate de morphine. — Le *chlorate de morphine* se présente sous forme de prismes minces et allongés, facilement altérables par la chaleur. Le *perchlorate de morphine*, $C^{34}H^{19}AzO^6,ClO^7,5HO$, s'obtient en saturant la morphine par l'acide perchlorique; il cristallise en aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau et l'alcool. Chauffé au-dessus de 150°, il détone. (M. BŒDEKER.)

Sulfocyanhydrate de morphine. $C^{34}H^{10}AzO^6,HCyS^2$. — Ce sel cristallise en aiguilles brillantes et limpides. Le sulfocyanhydrate de morphine

est produit en saturant une dissolution alcoolique de morphine par l'acide sulfocyanhydrique. (M. DOLLFUS.)

Sulfate de morphine. $C^{34}H^{19}AzO^6,SO^3,6HO$. — Le sulfate de morphine présente l'aspect de prismes incolores, d'un éclat soyeux. Ce sel est très soluble dans l'eau. Il devient anhydre quand on le dessèche à 130°.

Lorsqu'on fait réagir de l'oxyde puce de plomb sur un mélange de sulfate de morphine et d'acide sulfurique étendu, il se produit une substance particulière, qui a reçu le nom de *morphétine*. La morphétine est amorphe, de couleur brune, soluble dans l'eau, dans l'alcool. Elle rougit la teinture de tournesol. (M. E. MARCHAND.)

La morphine se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu. Si, après avoir évaporé la dissolution acide jusqu'à ce qu'elle commence à se décomposer, on y verse de l'eau froide, il se précipite une substance solide découverte par M. Arppe, et examinée par Laurent et Gerhardt. Cette substance, à laquelle on a donné le nom de *sulfomorphide*, $C^{31}H^{18}AzO^8S$, appartient à une série analogue à celle des amides et des anilides; elle peut être représentée par 1 équivalent de sulfate de morphine, moins 2 équivalents d'eau :

$$\underbrace{[C^{34}H^{19}AzO^6,SO^3,HO]}_{\text{Sulfate de morphine.}} = 2HO + \underbrace{C^{34}H^{18}AzO^5,SO^3}_{\text{Sulfomorphide.}}.$$

Toutefois on ne peut retirer de nouveau la morphine de la sulfomorphide. La sulfomorphide, nouvellement préparée, est blanche et amorphe, mais elle verdit bientôt, même dans des tubes scellés à la lampe. Elle se dissout dans les liqueurs acides ou alcalines étendues. Les alcalis et les acides concentrés la décomposent en produisant un corps brun.

Acétate de morphine. — L'acétate de morphine cristallise en aiguilles brillantes qui sont solubles dans l'eau et l'alcool. Ce sel est fort peu stable.

Tartrates de morphine. — Le *tartrate neutre de morphine*, $(C^{34}H^{19}AzO^6)^2,C^8H^4O^{10},8HO$, se présente sous la forme de mamelons; il est soluble dans l'eau et l'alcool; les alcalis ne troublent pas sa solution aqueuse, le chlorure de calcium la précipite en présence de la potasse. Ce sel se prépare facilement en mettant de la morphine en digestion avec une dissolution d'acide tartrique, puis évaporant doucement la liqueur.

Le *tartrate acide de morphine*, $C^{34}H^{19}AzO^6,C^8H^4O^{10},3HO$, cristallise en longs prismes rectangulaires et aplatis. Il est obtenu en ajoutant 1 équivalent d'acide tartrique à 1 équivalent de sel neutre. (M. ARPPE.)

Méconate de morphine. — Le méconate de morphine est un sel incristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool, qui existe à l'état naturel dans l'opium. Il est employé quelquefois par les médecins anglais.

Urate de morphine. — L'urate de morphine s'obtient en faisant bouillir une dissolution de morphine avec de l'acide urique; après le refroidissement de la liqueur filtrée, ce sel cristallise en prismes courts.

CODÉINE. $C^{36}H^{21}AzO^6,2HO$.

C^{36}	2700,00		72,24
C^{21}	262,50		7,02
Az	175,00		4,68
O^6	600,00		16,06
	3737,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — Cet alcali, découvert par Robiquet en 1833, cristallise en prismes volumineux parfaitement réguliers. Il devient anhydre lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, et peut cristalliser, à l'état anhydre, sous la forme d'octaèdres à base rectangulaire, qui sont fusibles à 150°.

Les cristaux de codéine hydratée se dissolvent dans 80 parties d'eau froide et dans 17 parties d'eau bouillante. Si on les chauffe en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre, ils fondent et se convertissent en une masse huileuse légèrement jaunâtre.

La codéine est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les dissolutions de codéine dévient à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Elles ramènent au bleu le papier rouge de tournesol, et forment des précipités abondants dans les sels de fer, de cuivre, de plomb, etc., dont la codéine précipite les bases à la manière des autres alcalis solubles.

Le chlore et le brôme attaquent la codéine et donnent naissance à des alcaloïdes chlorés ou bromés dont voici les formules :

$C^{36}H^{20}ClAzO^6,3HO$	Chlorocodéine. (M. DOLLFUS.)
$C^{36}H^{20}BrAzO^6,3HO$	Bromocodéine. (M. ANDERSON.)
$C^{36}H^{18}Br^3AzO^6$	Tribromocodéine. (M. ANDERSON.)

La chlorocodéine cristallise en petits prismes d'un blanc argentin, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther. Ce composé se dissout à froid, sans altération, dans l'acide sulfurique concentré, mais la solution noircit sous l'influence de la chaleur. L'acide azotique dissout également la chlorocodéine ; à 100°, la dissolution se décompose avec dégagement de vapeurs rutilantes.

La bromocodéine est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en petits cristaux prismatiques, terminés par des sommets dièdres ; elle est soluble dans l'alcool, mais elle se dissout difficilement dans l'éther. Chauffée, elle fond et se transforme en un liquide incolore qui fond à quelques degrés au-dessus du point de fusion. Comme la chlorocodéine, elle se dissout dans les acides sulfurique et azotique, mais les dissolutions sont altérées à la température de l'ébullition.

La tribromocodéine est insoluble dans l'eau et l'éther ; elle se dissout aisément dans l'alcool ainsi que dans l'acide chlorhydrique, surtout à

l'aide de la chaleur; cependant, lorsqu'on fait bouillir la dissolution chlorhydrique, elle se décompose, et une petite quantité de tribromocodéine reste à l'état insoluble. La tribromocodéine, chauffée sur une lame de platine, se décompose entièrement à son point de fusion et laisse un charbon difficile à brûler.

L'iode produit avec la codéine une combinaison cristallisable, l'*iodocodéine*, dont la composition correspond à $2(C^{36}H^{21}AzO^6),I^6$.

(M. ANDERSON.)

L'iodocodéine cristallise en tables triangulaires, d'un rouge rubis par transmission, d'un violet foncé par réflexion et d'un éclat adamantin. Ce composé est insoluble dans l'eau et l'éther; l'alcool le dissout en se colorant en brun rouge. Chauffée à 100°, l'iodocodéine laisse dégager de l'iode; elle est attaquée difficilement par l'acide azotique et l'acide sulfurique; mais sous l'influence de la chaleur, elle se dissout dans l'acide sulfurique, qu'elle colore en rouge brun, et dans l'acide azotique, qui l'altère. Une dissolution bouillante de potasse décompose l'iodocodéine; la codéine est mise en liberté, et l'iode se dissout dans la potasse. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'iodocodéine, du soufre se dépose, la liqueur devient acide et donne par l'évaporation des cristaux d'iodhydrate de codéine. L'azotate d'argent précipite immédiatement une dissolution d'iodocodéine : le précipité renferme les $\frac{1}{5}$ de l'iode de l'iodocodéine.

Quand on fait passer du cyanogène à travers une dissolution alcoolique de codéine, la liqueur jaunit peu à peu, prend l'odeur de l'acide cyanhydrique et dépose des cristaux incolores de *dicyanocodéine*, $C^{36}H^{20}AzO^6$, Cy^2. Ce corps est à peine soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool absolu et bouillant, dans un mélange d'alcool et d'éther. Il forme avec les acides des composés fort peu stables. (M. ANDERSON.)

L'acide azotique concentré réagit sur la codéine d'une manière très-violente, avec dégagement d'acide azoteux et production d'un acide qui, soumis à la distillation avec la potasse, donne de la méthylamine.

L'acide azotique étendu change la codéine en une base azotée nouvelle, la *nitrocodéine* $C^{36}H^{20}(AzO^4)AzO^6$. (M. ANDERSON.)

La nitrocodéine est cristallisable, peu soluble dans l'eau, dans l'éther, assez soluble dans l'alcool. Elle produit avec les acides des sels parfaitement définis.

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrocodéine donne un alcali particulier, l'*azocodéine*, dont les propriétés sont à peine connues.

Lorsqu'on chauffe légèrement une dissolution de codéine dans l'acide sulfurique ordinaire, la liqueur prend une teinte brune, et donne, au bout de quelque temps, un précipité par le carbonate de soude, ce que ne font pas les sels de codéine. Le précipité ainsi obtenu est de la codéine modifiée et devenue amorphe.

La *codéine amorphe* est pulvérulente, d'un gris verdâtre, insoluble dans l'eau, dans l'éther, et assez soluble dans l'alcool. Elle fond à 100°,

et produit, en s'unissant aux acides, des sels amorphes de couleur brune.

Un mélange de codéine et de potasse caustique donne, par la distillation, de la méthylamine, de l'éthylamine, une base soluble non cristalline, laissant par l'évaporation un résidu noir, et une base cristallisée et volatile.

L'éther iodhydrique réagit à chaud sur la codéine et forme de l'*iodhydrate d'éthylcodéine*, $C^{36}H^{21}(C^4H^5)AzO^6$,HI. Ce sel est blanc, cristallisable, soluble dans l'eau bouillante. Sa dissolution aqueuse, traitée par l'oxyde d'argent, donne une liqueur fortement alcaline. (M. How.)

La codéine peut être facilement distinguée de la morphine, car elle ne se colore pas au contact de l'acide azotique, et ne bleuit pas sous l'influence du perchlorure de fer. Elle est, en outre, complétement insoluble dans les alcalis qui la séparent de ses dissolutions. Enfin l'eau bouillante en dissout une quantité considérable dont elle laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement, tandis que la morphine est presque insoluble.

La codéine est employée en médecine; elle paraît procurer aux malades un sommeil moins lourd que celui qui suit l'absorption de la morphine.

Extraction. — Pour obtenir la codéine, on peut épuiser l'opium par l'eau froide, précipiter la morphine par l'ammoniaque, l'acide méconique par le chlorure de calcium, et les matières colorantes par l'acétate de plomb. La liqueur est débarrassée de l'excès de plomb qu'elle renferme à l'aide de l'acide sulfurique; on y verse ensuite de la potasse, et après avoir laissé le mélange se carbonater au contact de l'air, on l'agite avec de l'éther qui s'empare de la codéine.

La dissolution éthérée, soumise à l'évaporation, dépose de beaux cristaux de codéine. (M. Winckler.)

Lorsque, dans le traitement de l'opium par la méthode Robertson, on a traité les deux chlorhydrates de morphine et de codéine par l'ammoniaque, la codéine reste dans la liqueur à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque et de codéine. On peut obtenir ce sel double cristallisé en évaporant la liqueur qui le contient. On le traite ensuite par la potasse qui précipite la codéine sous forme d'une masse gluante, qui devient bientôt cristalline. On reprend cette masse par l'éther qui la dissout et laisse cristalliser la codéine. On facilite la cristallisation de cette base en ajoutant à l'éther de petites quantités d'eau. (Robiquet.)

On a proposé aussi de précipiter par la soude pure le mélange des deux chlorhydrates de morphine et de codéine, de reprendre le précipité par l'alcool, de saturer la dissolution par l'acide sulfurique, et, après avoir chassé l'alcool par la distillation, de verser de l'eau dans le résidu jusqu'à ce qu'il cesse de se troubler. La liqueur filtrée laisse, par l'évaporation, une masse visqueuse qui, agitée successivement avec de la potasse

en dissolution et de l'éther, abandonne à ce dissolvant de la codéine pure.
(M. MERCK.)

SELS DE CODÉINE.

Les sels de codéine sont généralement cristallisables, d'une saveur amère. Ils ne communiquent aucune coloration à l'acide azotique, au perchlorure de fer, et sont précipités de leurs dissolutions par la potasse, l'ammoniaque et l'infusion de noix de galle.

La codéine est représentée par quelques chimistes par la formule $C^{35}H^{20}AzO^5$, et ses sels par $C^{35}H^{20}AzO^5,A$.

Chlorhydrate de codéine. $C^{36}H^{21}AzO^6,HCl,4HO$. — Le chlorhydrate de codéine cristallise en aiguilles qui, vues au microscope, ont l'apparence de prismes à quatre faces terminés par des sommets dièdres. Ces cristaux exigent vingt fois leur poids d'eau pour se dissoudre. Pour préparer ce sel, il faut saturer de la codéine par de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant : il se dépose par le refroidissement. Le bichlorure de platine, ajouté à une dissolution de chlorhydrate de codéine, précipite une poudre jaune pâle de *chloroplatinate de codéine*, $C^{36}H^{21}AzO^6,HCl,PtCl^2,4HO$; recueilli sur un filtre, ce nouveau sel se convertit en cristaux grenus de couleur orangée, qui se dissolvent dans l'eau bouillante, mais en s'altérant. (M. ANDERSON.)

Iodhydrate de codéine. $C^{36}H^{21}AzO^6,HI,2HO$. — Ce sel se présente sous la forme de longues aiguilles, solubles dans soixante fois leur poids d'eau; il s'obtient en saturant à chaud la codéine par l'acide iodhydrique.

Azotate de codéine. $C^{36}H^{21}AzO^6,AzO^5,HO$. — L'azotate de codéine cristallise en petits cristaux prismatiques très solubles dans l'eau bouillante; il peut être obtenu en ajoutant à de la codéine de l'acide azotique étendu; l'addition de l'acide azotique doit être faite avec beaucoup de précautions, car un excès décompose l'alcaloïde.

Sulfate de codéine. $C^{36}H^{21}AzO^6,SO^3,6HO$. — Ce composé affecte la forme de cristaux prismatiques, solubles dans trente fois leur poids d'eau froide; lorsque le sulfate de codéine est débarrassé, par des cristallisations successives, de l'acide sulfurique qu'il aurait pu retenir, sa dissolution est sans action sur les réactifs colorés. Ce sel se prépare avec les mêmes précautions que l'azotate de codéine.

Phosphate de codéine. $C^{36}H^{21}AzO^6,PhO^5,6HO$. — Le phosphate de codéine offre l'aspect de paillettes ou de prismes courts, solubles dans l'eau. Ce sel est obtenu en saturant l'acide phosphorique par de la codéine: il est nécessaire d'ajouter de l'alcool à la dissolution pour faciliter la production des cristaux.

Sulfocyanhydrate de codéine. $C^{36}H^{21}AzO^6,HCyS^2$ [M. ANDERSON]. — Le sulfocyanhydrate de codéine se dépose sous forme de belles aiguilles groupées en étoiles, lorsqu'on mélange des solutions de chlorhydrate de codéine et de sulfocyanure de potassium. (M. DOLLFUS.)

Oxalate de codéine. $C^{36}H^{21}AzO^6,C^2O^3,4HO$. — Lorsqu'une solution d'acide oxalique est saturée à chaud par de la codéine, il se dépose, par le refroidissement, des paillettes d'oxalate de codéine. Ce sel est soluble dans trente fois son poids d'eau froide.

La *chlorocodéine*, la *bromocodéine*, la *tribromocodéine* et la *nitrocodéine* donnent naissance à quelques sels peu connus, dont voici les formules :

Chlorhydrate de chlorocodéine.....	$C^{36}H^{20}ClAzO^6,HCl,2HO$.
Chloroplatinate de chlorocodéine.....	$C^{36}H^{20}ClAzO^6,HCl,PtCl^2$.
Sulfate de chlorocodéine.....	$C^{36}H^{20}ClAzO^6,SO^3,5HO$.
Chlorhydrate de bromocodéine.....	$C^{36}H^{20}BrAzO^6,HCl,2HO$.
Chloroplatinate de bromocodéine.....	$C^{36}H^{20}BrAzO^6,HCl,PtCl^2$.
Bromhydrate de bromocodéine.....	$C^{36}H^{20}BrAzO^6,HBr,2HO$.
Chloroplatinate de tribromocodéine....	$C^{36}H^{18}Br^3,AzO^6,HCl,PtCl^2$.
Sesquibromhydrate de tribromocodéine.	$2C^{36}H^{18}Br^3AzO^6,3HBr$.
Chlorhydrate de nitrocodéine.....	$C^{36}H^{20}(AzO^4)AzO^6,HCl$.
Chloroplatinate de nitrocodéine.....	$C^{36}H^{20}(AzO^4)AzO^6,HCl,PtCl^2,4HO$.
Sulfate de nitrocodéine.....	$C^{36}H^{26}(AzO^4),AzO^6,SO^3,HO$.

NARCOTINE. $C^{46}H^{25}AzO^{14}$.

C^{46}.....	3450,00	.....	64,63
H^{25}.....	312,50	.....	5,85
Az	175,00	.....	3,27
O^{14}.....	1400,00	.....	26,25
	5337,50		100,00

HISTORIQUE. — Cette base est la première qu'on ait extraite de l'opium, qui en contient 6 à 8 pour 100. Elle a été découverte, en 1804, par Derosne; c'est en 1817 que Robiquet démontra la nature basique de cette substance, à laquelle on donnait alors le nom de *sel de Derosne*.

PROPRIÉTÉS. — La narcotine cristallise en prismes droits, à base rhomboïdale, fusibles à 170°, insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool et l'éther bouillants, ainsi que dans le chloroforme. Les dissolutions de narcotine sont amères; elles n'exercent aucune action sur les réactifs colorés, et dévient à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

L'acide azotique et le perchlorure de fer ne se colorent pas en présence de la narcotine, ce qui la distingue de la morphine.

La narcotine, chauffée à 220°, dégage de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, et laisse un résidu brun, poreux, constituant un véritable acide non azoté, l'*acide hunopique*, qui a pour formule $C^{46}H^{22}O^{14}$. Il se

dissout dans les alcalis en leur donnant une couleur jaune; les sels de plomb et de baryte précipitent cette dissolution en brun.

(M. Wœhler.)

L'acide humopique représente de la narcotine moins de l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^{46}H^{25}AzO^{14}}_{\text{Narcotine.}} = \underbrace{C^{46}H^{22}O^{14}}_{\text{Acide humopique.}} + AzH^{3}.$$

Cependant, comme la formation de l'acide humopique est accompagnée de celle d'un alcali peu connu, la réaction semble plus complexe et l'équation précédente ne représente pas exactement le dédoublement de la narcotine.

Le chlore gazeux attaque la narcotine et la convertit en une substance amorphe qui n'a pas encore été analysée.

Sous l'influence de divers agents d'oxydation (acide azotique, peroxyde de manganèse et acide sulfurique, bichlorure de platine), la narcotine donne naissance à six corps différents :

Le teropiammon	$C^{60}H^{29}AzO^{26}$	(Anderson.)
L'opianyle	$C^{20}H^{10}O^{8}$	(Anderson.)
L'acide opianique	$C^{20}H^{9}O^{9},HO$	(Liebig et Wœhler.)
L'acide hémipinique	$C^{20}H^{8}O^{10},2HO$	(Wœhler.)
La cotarnine	$C^{26}H^{13}AzO^{6}$	(Wœhler.)
L'acide apophyllique	$C^{16}H^{7}AzO^{8}$	(Wœhler.)

Le *téropiammon*, $C^{60}H^{29}AzO^{26}$, est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, dans l'alcool froid, et assez soluble dans l'alcool bouillant. La potasse bouillante en dégage de l'ammoniaque et le transforme en *opianate*. On le produit en traitant la narcotine par l'acide azotique étendu.

L'*opianyle*, $C^{20}H^{10}O^{8}$, connu également sous le nom d'*hydrure d'opianyle* (Gerhardt), présente l'aspect d'aiguilles incolores, qui sont fusibles à 110°, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool et l'éther. On obtient l'opianyle, en même temps que la cotarnine, en faisant réagir 3,5 parties d'acide azotique étendues de 10 parties d'eau sur 1,4 partie de narcotine.

L'*acide opianique*, $C^{20}H^{9}O^{9},HO$, cristallise en prismes transparents, d'une saveur amère; il n'est pas volatil. Lorsqu'on le chauffe à 140°, il entre en fusion et peut rester, pendant un certain temps, translucide et mou comme de la térébenthine; mais, au bout de quelques heures, il perd sa transparence, devient lactescent et dur, et, sous cet état, il diffère entièrement de l'acide cristallisé; il est devenu insoluble dans l'eau et l'alcool, et à peine soluble dans les alcalis. L'acide insoluble et l'acide cristallisé ont cependant la même composition.

L'hydrogène sulfuré produit, en agissant sur l'acide opianique, un nouvel acide, nommé *acide sulfopianique*, qui a pour formule $C^{20}H^{10}O^{8}S^{2}$.

Cet acide peut être considéré comme de l'acide opianique dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre.

L'acide sulfureux transforme l'acide opianique en acide *opiano-sulfureux*, $C^{20}H^{8}O^{8},2SO^{2}$. Cet acide donne des sels cristallisés qui sont représentés par la formule $MO,C^{20}H^{7}O^{7},2SO^{2}$.

Quand on traite l'acide opianique par de l'acide azotique étendu ou par de l'oxyde puce de plomb et de l'acide sulfurique, il absorbe 2 équivalents d'oxygène et on le convertit en acide hémipinique.

L'acide opianique dissout avec effervescence les carbonates et donne des sels solubles bien déterminés, qui ont pour formule générale $MO,C^{20}H^{9}O^{9}$.

L'action de la chaleur sur l'opianate d'ammoniaque donne un corps particulier, l'*opiammon*, qui a pour formule $C^{40}H^{19}AzO^{16}$. L'opiammon, chauffé en présence de la potasse caustique, se change en opianate de potasse et en un sel nouveau, dont l'acide a été nommé *acide xanthopénique*. (M. Wœhler.)

On prépare généralement l'acide opianique en faisant bouillir un mélange d'acide sulfurique étendu de peroxyde de manganèse et de narcotine. La liqueur filtrée dépose, par le refroidissement, de petits cristaux d'acide opianique.

L'*acide hémipinique*, $C^{20}H^{8}O^{10},2HO$, cristallise en prismes rhomboïdaux obliques incolores, d'une saveur astringente, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Les cristaux de l'acide hémipinique s'effleurissent dans l'air sec; ils perdent leur eau de cristallisation à 100°, fondent à 180°, et se subliment si la température s'élève davantage. L'acide hémipinique forme des sels insolubles qui correspondent à la formule $(MO)^{2},C^{20}H^{8}O^{10}$. L'acide hémipinique se forme : 1° quand on chauffe la narcotine en présence de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse; 2° quand on traite l'acide opianique par l'acide azotique étendu ou par l'oxyde puce de plomb; 3° quand on fait bouillir une dissolution de bichlorure de platine dans laquelle on a ajouté de l'acide opianique.

La *cotarnine*, $C^{26}H^{13}AzO^{6}$, cristallise en aiguilles incolores groupées en étoiles. Cette base est peu soluble dans l'eau, dans la potasse, assez soluble dans l'alcool, l'éther et l'ammoniaque. Elle fond à 100° en perdant son eau de cristallisation. L'acide azotique la convertit en acide apophyllique. Elle forme, avec les différents acides, des sels qui peuvent cristalliser, et dont la formule générale est représentée par $C^{26}H^{13}AzO^{6},A$. La cotarnine s'obtient facilement en saturant par de la potasse la liqueur filtrée qui provient de l'action de l'acide azotique étendu sur la narcotine. (Anderson.)

L'*acide apophyllique*, $C^{16}H^{7}AzO^{8}$, se présente tantôt sous la forme de prismes, tantôt sous la forme d'octaèdres à base rhomboïdale. Cet acide est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 205°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Les *apo-*

phyllates sont généralement solubles, ils ont pour formule générale $MO,C^{16}H^6AzO^7$. L'apophyllate d'argent forme, avec l'azotate d'argent, un composé, $AgO,C^{16}H^6AzO^7,AgO,AzO^5$, qui détone vivement sous l'influence de la chaleur.

On rencontre l'acide apophyllique parmi les produits de l'oxydation de la narcotine ; mais cet acide s'y trouve ordinairement en faible proportion. Pour en obtenir une certaine quantité, il est préférable de traiter la cotarnine par l'acide azotique étendu, et de précipiter l'acide apophyllique qui s'est formé en versant dans la liqueur un mélange d'alcool et d'éther.

La narcotine produit avec l'acide sulfurique un composé analogue à celui formé par la morphine, et qu'on a appelé *sulfonarcotide*.

(LAURENT et GERHARDT.)

Soumise à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'oxyde puce de plomb, la narcotine se convertit en un alcali nouveau, la *narcétine*.

(M. E. MARCHAND.)

Chauffée à 250° avec de la potasse caustique, la narcotine donne un produit alcalin contenant de la méthylamine, de la propylamine et une base organique liquide encore peu connue. (M. WERTHEIM.)

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution concentrée de potasse dans laquelle on a ajouté de la narcotine, cette base réagit probablement sur les éléments de l'eau et donne naissance à un nouvel acide nommé *acide narcotique*, qui peut, dans quelques cas, reproduire la narcotine. En traitant la narcotine par une faible proportion de bichlorure de platine, on obtient une base nouvelle, la *narcogénine*, qui a pour formule $C^{39}H^{19}AzO^{10}$. Quand on cherche à isoler cette base, elle se décompose immédiatement en narcotine et en cotarnine. (M. BLYTH.)

Chauffée avec de l'alcool et de l'éther iodhydrique, la narcotine forme un produit incristallisable, l'iodhydrate de narcotine. (M. HOW.)

PRÉPARATION. — Pour préparer la narcotine, on traite par l'acide acétique le résidu d'opium épuisé par l'eau qui a servi à la préparation de la morphine et de la codéine, et l'on précipite la liqueur acide par de l'ammoniaque : le précipité est repris par l'éther, qui dissout facilement la narcotine et sépare la morphine, qui est presque insoluble dans ce dissolvant.

On peut aussi obtenir immédiatement la narcotine en traitant l'opium par l'éther, qui dissout la narcotine et la laisse souvent déposer en cristaux volumineux.

SELS DE NARCOTINE.

La narcotine est une base excessivement faible; elle ne paraît se combiner qu'avec les acides concentrés.

Les sels de narcotine sont très peu stables; plusieurs d'entre eux se décomposent par la seule action de l'eau. Leur saveur est amère; ils rougissent la teinture de tournesol. Les carbonates alcalins les précipi-

tent même en présence de l'acide tartrique, ce qui les distingue des sels de morphine. Enfin, le sulfocyanure de potassium produit dans les dissolutions contenant de la narcotine un précipité rose foncé, soluble dans un excès de réactif.

Chlorhydrate de narcotine. — Le chlorhydrate de narcotine cristallise en fines aiguilles qui se réunissent en groupes radiés. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant.

Chloroplatinate de narcotine. $C^{46}H^{25}AzO^{14},HCl,PtCl^2$. — Le chloroplatinate de narcotine se précipite d'une dissolution de chlorhydrate de narcotine, à laquelle on ajoute du bichlorure de platine : un excès de réactif altère ce sel, qui est également décomposé par des lavages trop prolongés.

Chloromercurate de narcotine. $C^{46}H^{25}AzO^{14},HCl,HgCl$. — Ce sel se dépose sous la forme d'un précipité blanc, lorsqu'on mélange des dissolutions de chlorhydrate de narcotine et de bichlorure de mercure. Une liqueur composée d'alcool et d'acide chlorhydrique dissout le chloromercurate de narcotine et le laisse déposer en petits cristaux.

Sulfate de narcotine. $C^{46}H^{25}AzO^{14}SO^3,HO$. — Le sulfate de narcotine se présente sous la forme d'une masse visqueuse qu'on obtient en évaporant une dissolution de narcotine dans l'acide sulfurique étendu.

La sulfonarcotide est un produit de décomposition du sulfate de narcotine. Lorsqu'on chauffe de la narcotine humectée d'eau avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient une dissolution qui devient d'un vert foncé par un plus fort échauffement, et finit par s'épaissir. Aucun gaz ne se dégage dans cette réaction. On étend d'eau et l'on porte à l'ébullition : par le refroidissement, le liquide laisse précipiter une poudre amorphe d'un vert foncé ; on la jette sur un filtre, et on la lave à l'eau froide, où elle paraît insoluble. Elle se dissout dans l'alcool, mais celui-ci ne l'abandonne pas à l'état cristallisé. La *sulfonarcotide* a pour formule $C^{46}H^{24}AzSO^{16}$; elle représente du sulfate neutre de narcotine moins 2 équivalents d'eau :

$$C^{46}H^{25}AzO^{14},SO^3,HO = C^{46}H^{24}AzSO^{16} + 2HO.$$

Calcinée sur une lame de platine, la sulfonarcotide donne un charbon très-difficile à brûler. Soumise à la distillation, elle dégage de l'eau et des matières huileuses brunes d'une odeur infecte. L'ammoniaque n'attaque pas la sulfonarcotide ; la potasse caustique la dissout avec une couleur brune, les acides l'en séparent de nouveau à l'état vert. Bouillie avec de l'acide azotique, la sulfonarcotide donne de l'acide sulfurique, ainsi qu'une matière jaune soluble dans l'ammoniaque.

(LAURENT et GERHARDT.)

Acétate de narcotine. — L'acétate de narcotine est un sel peu stable. L'acide acétique dissout la narcotine à froid, mais la narcotine se précipite pendant l'évaporation. Cette propriété peut être utilisée pour séparer la narcotine de la morphine, l'acétate de morphine étant beaucoup plus stable. Les dissolutions de narcotine sont précipitées par le sous-acétate de plomb.

MÉCONINE. $C^{20}H^{10}O^8$.

C^{20}.....	1500,00	.....	61,85
H^{10}.....	125,00	.....	5,16
O^8.....	800,00	.....	32,99
	2425,00		100,00

La méconine présente la même composition que l'opianyle; elle a été entrevue dans l'opium, en 1826, par Dublanc; ce n'est que plus tard que M. Couerbe l'a obtenue pure. La méconine se présente sous la forme de prismes hexagones terminés par des sommets dièdres; elle est blanche, inodore, d'une saveur âcre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond à 90° et peut se conserver liquide jusqu'à 75°. Au-dessus de 155° elle entre en ébullition et distille sans altération. Lorsque la méconine est en contact avec le chlore, elle l'absorbe en produisant un mélange composé d'une matière résineuse chlorée et d'un corps non chloré, l'*acide méchloïque*, qui cristallise en aiguilles prismatiques, solubles dans l'eau bouillante et les alcalis. La méconine est soluble sans altération dans les alcalis et dans l'acide chlorhydrique; l'acide sulfurique étendu la dissout également sans altération; mais la liqueur incolore devient verte par l'évaporation et rose par l'addition d'alcool; l'alcool évaporé, elle reprend sa couleur primitive; enfin, de l'eau ajoutée à cette dissolution précipite des flocons bruns.

L'acide azotique bouillant transforme la méconine en *nitroméconine* ou *acide hyponitroméconique*, $C^{20}H^9(AzO^4)O^8$; cette substance cristallise en longs prismes déliés, jaunâtres, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. (M. Couerbe.)

Pour obtenir la méconine, il faut épuiser l'opium par l'eau froide; après que la dissolutiou est filtrée et concentrée, la morphine et la narcotine sont précipitées par l'ammoniaque; puis la liqueur, étant de nouveau filtrée et concentrée, est abandonnée au repos pendant une quinzaine de jours. Au bout de ce temps, la méconine est cristallisée; on la purifie par des cristallisations dans l'alcool, l'eau et l'éther.

L'opium n'en contient que 0,00005 de son poids.

NARCÉINE. $C^{46}H^{29}AzO^{18}$.

C^{46}.....	3450,00	.....	59,60
H^{29}.....	362,50	.....	6,24
Az.....	175,00	.....	3,02
O^{18}.....	1800,00	.....	31,14
	5787,50		100,00

Cet alcali, découvert en 1832 par Pelletier, cristallise en aiguilles soyeuses et allongées. Il est inodore, d'une saveur amère et styptique, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Les dissolutions de narcéine dévient à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

La narcéine fond à 92° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Elle jaunit vers 110° et se décompose au delà de cette température. Le chlore et le brôme l'attaquent vivement en donnant naissance à des produits très complexes. L'iode forme avec la narcéine un composé bleu foncé qui se détruit au contact de l'eau bouillante.

Les acides concentrés altèrent profondément la narcéine; les mêmes acides affaiblis produisent avec cette base des sels cristallisables qui ont pour formule $C^{46}H^{29}AzO^{18},A$.

L'acide azotique concentré décompose la narcéine en formant de l'acide oxalique; l'acide sulfurique dissout la narcéine à froid en donnant une liqueur d'un rouge intense, qui passe au vert lorsqu'on la chauffe.

(M. Anderson.)

La potasse, la soude et l'ammoniaque dissolvent la narcéine et la déposent, par la concentration, sous la forme d'un liquide huileux.

L'extrait aqueux d'opium duquel la morphine a été retirée par le procédé Robertson, peut être employé dans la préparation de la narcéine. On mélange cet extrait avec de l'ammoniaque; la narcotine, la thébaïne et une substance résineuse se déposent. On filtre la liqueur, et après y avoir ajouté de l'acétate de plomb, on sépare le précipité que ce sel a produit. L'excès du plomb est enlevé au moyen de l'acide sulfurique. La dissolution, neutralisée par l'ammoniaque et évaporée jusqu'à ce qu'elle se recouvre d'une pellicule, abandonne en se refroidissant une masse cristalline dont la quantité augmente encore par le repos. On jette cette masse sur un filtre de toile, on la lave avec de l'eau froide, et on la reprend par l'eau bouillante, qui, à mesure qu'elle se refroidit, laisse cristalliser la narcéine.

La narcéine ainsi obtenue contient parfois du sulfate de chaux, dont on la débarrasse en la faisant dissoudre dans l'alcool; on la décolore ensuite à l'aide du noir animal, et on la fait recristalliser dans l'eau.

D'après l'analyse de Pelletier, la narcéine était représentée par la formule $C^{28}H^{20}AzO^{12}$.

THÉBAÏNE. $C^{38}H^{21}AzO^{6}$.

C^{38}.....	2850,00	.....	73,31
H^{21}.....	262,50	.....	6,75
Az.....	175,00	.....	4,50
O^{6}.....	600,00	.....	15,44
	3887,50		100,00

La thébaïne, désignée également sous le nom de *paramorphine*, a été découverte par Thibouméry, et examinée par Pelletier et Couerbe.

Cette base cristallise en paillettes brillantes, d'une saveur styptique, fusibles à 125°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique concentré dissout la thébaïne en prenant une teinte d'un rouge foncé. L'acide chlorhydrique la convertit en une substance résineuse peu connue.

Pour obtenir la thébaïne, on traite l'extrait aqueux d'opium par un lait de chaux. Le précipité qui se forme est lavé avec de l'eau bouillante; on le reprend ensuite par l'alcool et l'on évapore la dissolution alcoolique jusqu'à siccité. Le résidu, épuisé par l'éther, cède la thébaïne à ce dissolvant.

La thébaïne peut également être retirée des eaux mères qui ont servi à la préparation de la narcotine. Le magma résineux, qui se dépose dans l'alcool où a cristallisé la narcotine, est composé d'un peu de narcotine et de toute la thébaïne contenue dans l'opium. Ce résidu est traité par l'acide acétique bouillant, qui dissout les alcalis; on ajoute à cette liqueur du sous-acétate de plomb, la narcotine se précipite, tandis que la thébaïne reste en dissolution. Le plomb est précipité à l'état de sulfate, et séparé par la filtration de la dissolution de thébaïne, qui, à son tour, est précipitée par l'ammoniaque; elle est ensuite purifiée par des cristallisations successives. (M. Anderson).

La thébaïne est un poison violent. Elle a déterminé des mouvements tétaniques et la mort chez un chien auquel on en avait injecté 5 centigrammes dans la veine jugulaire. (Magendie.)

Le *chlorhydrate de thébaïne*, $C^{38}H^{21}AzO^{6},HCl,2HO$, s'obtient en mélangeant la thébaïne à de l'alcool concentré, et ajoutant au mélange de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la thébaïne soit dissoute. Si l'on a eu soin d'éviter un excès d'acide, le sel se dépose en prismes rhomboïdaux très solubles dans l'eau.

PAPAVÉRINE. $C^{40}H^{21},AzO^{8}$.

C^{40}.....	3000,00	.....	70,79
H^{21}.....	262,50	.....	6,19
Az.....	175,00	.....	4,12
O^{8}.....	800,00	.....	18,90
	4237,50		100,00

La papavérine, retirée de l'opium par M. Merck, est cristalline, inso-

luble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool et l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant. Elle possède une réaction alcaline et bleuit au contact de l'acide sulfurique.

La papavérine se dissout sans décomposition dans l'acide azotique étendu; mais l'acide azotique concentré agit plus fortement, et la transforme en azotate d'une base nouvelle, la *nitropapavérine*, $C^{40}H^{20}(AzO^4)O^8HO$. L'*azotate de nitropapavérine*, $C^{40}H^{20}(AzO^4)O^8,HO,AzO^5$, forme des tables quadrilatères assez volumineuses, d'une couleur jaune pâle et solubles dans l'eau; l'ammoniaque précipite la nitropapavérine de sa dissolution. Elle a l'apparence d'une substance floconneuse d'un jaune pâle.

Le brôme, ajouté à une dissolution de chlorhydrate de papavérine, donne un précipité jaune qui constitue le *bromhydrate de bromopapavérine*. Ce précipité, digéré avec l'ammoniaque, se transforme en *bromopapavérine*, $C^{40}H^{20}BrO^8$. Cette nouvelle base cristallise en aiguilles blanches, déliées, insolubles dans l'eau; elle se dissout dans l'alcool, l'éther, et les acides avec lesquels elle forme des sels peu solubles.

L'iode se combine avec la papavérine sans former un nouveau produit de substitution; les alcalis détruisent facilement ce composé en isolant la papavérine. L'iode forme deux combinaisons avec la papavérine : le *triodure de papavérine*, $C^{40}H^{21}AzO^8I^3$, qui se présente sous la forme de petits cristaux rectangulaires de couleur pourpre, et le *penta-iodure de papavérine*, $C^{40}H^{21}AzO^8,I^5$, qui cristallise en aiguilles orangées.

(M. Anderson.)

Quand on chauffe, dans un tube fermé et au bain-marie, un mélange de papavérine, d'esprit-de-vin et d'éther iodhydrique, on obtient un liquide contenant de l'*iodhydrate de papavérine*, $C^{40}H^{21}AzO^8,HI$, cristallisable en prismes rhomboïdaux et se colorant en brun à 100°.

(M. How.)

Pour obtenir la papavérine, on verse de la soude pure dans une dissolution d'extrait aqueux d'opium. Le dépôt qui se forme est épuisé par l'alcool; on évapore à sec la dissolution alcoolique, et l'on reprend le résidu par un acide affaibli. La liqueur saturée par l'ammoniaque abandonne un mélange de papavérine et de substances résineuses brunes. Ce mélange est dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu; on ajoute de l'acétate de potasse dans la dissolution acide, on lave le précipité qui se produit, et on l'épuise par l'éther bouillant qui s'empare de la papavérine et la laisse cristalliser par le refroidissement.

La papavérine n'a pas d'action marquée sur l'économie animale.

La *porphyroxine*, découverte par M. Merck, appelée *opine* par Berzelius, a été étudiée par M. Riegel, qui l'a extraite de l'opium de Smyrne. Cette substance est cristallisable, neutre aux réactifs colorés, soluble dans l'alcool, l'éther et les acides minéraux étendus; sa dissolution dans les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique, se colore en rouge par l'ébullition.

La *pseudomorphine* a été trouvée dans l'opium par Pelletier. Elle cristallise en paillettes micacées; elle se dissout très difficilement dans l'alcool, l'éther et les acides étendus; les alcalis la dissolvent aisément; comme la morphine, elle se colore en bleu au contact des sels de fer au maximum.

L'*opianine*, $C^{66}H^{36}Az^2O^{21}$, a été trouvée par M. Kugler dans un opium d'Égypte, et étudiée par M. Hinterberger. Cet alcaloïde cristallise en longues aiguilles incolores, transparentes et brillantes. Précipitée par l'ammoniaque de ses dissolutions, elle constitue une poudre blanche, ténue, inodore, douée d'une saveur amère persistante. Elle se redissout dans l'alcool, auquel elle communique une forte réaction alcaline. Elle forme avec les acides des sels cristallisables dont les alcalis précipitent l'opianine en flocons blancs. L'opianine est un narcotique dont l'action sur l'économie animale se rapproche beaucoup de celle de la morphine.

A la suite des bases de l'opium, nous nommerons la *chélidonine*, la *chélery-thrine*, la *glaucine* et la *glaucopicrine*, qui ont été trouvées dans des plantes de la famille des papavéracées.

La *chélidonine*, $C^{40}H^{19}Az^3O^6$, se trouve dans la grande chélidoine (*Chelidonium majus*). Sa saveur est amère. Elle est solide, incolore, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; ses sels sont doués d'une saveur amère et rougissent le papier de tournesol. Elle est accompagnée, dans la grande chélidoine, d'une autre base, la *chélérythrine*, découverte par MM. Probst et Polex, et qui doit son nom à la couleur rouge de ses sels. D'après les recherches de M. Schiel, cette base serait identique avec la *sanguinarine* que ce chimiste a trouvée dans la sanguinaire du Canada (*Sanguinaria canadensis*).

La *glaucine* et la *glaucopicrine* ont été découvertes par M. Probst : la première dans les feuilles du *Glaucium luteum*, à laquelle elles doivent leur âcreté, et la seconde dans les racines de la même plante.

ALCALIS DES QUINQUINAS.

Les propriétés fébrifuges des quinquinas ont dû engager les chimistes à rechercher le principe actif de cette écorce.

Fourcroy et Vauquelin ont fait d'abord, dans ce but, quelques recherches qui sont restées sans résultat.

Le docteur Gomès (de Lisbonne) retira, le premier, des quinquinas, une substance cristallisée à laquelle il donna le nom de *cinchonin*.

En 1820, Pelletier et Caventou reprirent le travail de Gomès, et montrèrent que le cinchonin était une véritable base à laquelle ils donnèrent le nom de *cinchonine;* ils prouvèrent, en outre, que tous les quinquinas ne contiennent pas la même base, et retirèrent du quinquina jaune la *quinine*, qui est devenue un médicament précieux pour la thérapeutique.

On trouve dans le commerce trois espèces principales de quinquinas :

Le *quinquina gris* (*Cinchona Condaminea*), peu employé en médecine, qui contient beaucoup de cinchonine et sert principalement à la préparation de cette base.

Le *quinquina jaune* (*Cinchona cordifolia*) est employé exclusivement à la préparation de la quinine, et fournit jusqu'à 40 grammes de sulfate par kilogramme d'écorce.

C'est en analysant ce dernier quinquina, que Pelletier et Caventou firent la découverte de la quinine.

Le *quinquina rouge* (*Cinchona oblongifolia*), dont le prix est très élevé. Cette écorce contient des proportions à peu près égales de quinine et de cinchonine. La quinine et la cinchonine sont ordinairement accompagnées d'une troisième base, la *quinidine*, qui est isomérique avec la quinine, et que M. Winckler a également trouvée dans le *China Huamalies*, dans le *China Macaraïbo* et dans le *China Bogota*.

Enfin, Pelletier et Coriol ont extrait d'une écorce vendue comme quinquina, et venant d'Arica, une nouvelle base qu'ils ont nommée *aricine*.

M. Manzini a retiré de quelques espèces de quinquina blanc une base, la *cinchovatine*, qui, d'après M. Winckler, serait identique avec l'aricine.

QUININE. $C^{20}H^{12}AzO^2$.

C^{20}	1500,00		74,07
H^{12}	150,00		7,40
Az	175,00		8,64
O^2	200,00		9,89
	2025,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — Cette base est inodore, d'une saveur amère. Elle se dissout dans 400 parties d'eau froide et dans 150 parties d'eau bouillante. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et les huiles grasses. La dissolution alcoolique de la quinine, prise à 22°, dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux; ce pouvoir rotatoire décroît à mesure que la température s'élève.

La quinine forme avec l'eau trois hydrates qui ont pour composition :

$C^{20}H^{12}AzO^2,3HO$,
$C^{20}H^{12}AzO^2,2HO$,
$C^{20}H^{12}AzO^2,HO$.

L'hydrate $C^{20}H^{12}AzO^2,3HO$ se prépare en faisant cristalliser une dissolution aqueuse de quinine. Il fond à 120°, en perdant ses trois équivalents d'eau, et se convertit, par le refroidissement, en une masse résinoïde transparente.

L'hydrate $C^{20}H^{12}AzO^2,2HO$ se prépare en précipitant par l'ammoniaque une dissolution de sulfate de quinine dans laquelle de l'hydro-

gène naissant est produit au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de zinc. Cet hydrate se présente sous la forme d'une masse résinoïde un peu verdâtre. (M. SCHUTZENBERGER.)

On obtient l'hydrate $C^{20}H^{12}AzO^2,HO$ à l'état cristallin, en abandonnant au contact de l'air de la quinine récemment précipitée et parfaitement lavée. (M. VAN HEIJNINGEN.)

Le chlore humide transforme la quinine en une matière visqueuse, de couleur brune, soluble dans l'alcool et les acides bouillants. (PELLETIER.)

L'action de l'iode sur la quinine donne un composé brun et amorphe, $(C^{20}H^{12}AzO^2)I$, qui a reçu le nom d'*iodoquinine*. (PELLETIER.)

En traitant le bisulfate de quinine, en dissolution dans l'acide acétique concentré, par de l'iode, on produit un *bisulfate d'iodoquinine*, qui a pour formule $C^{20}H^{12}AzO^2I,SO^3,6HO$. Ce composé, appelé quelquefois *hérapathite* (M. HAIDINGER), se présente en grandes plaques rectangulaires qui, vues par réflexion, sont d'un vert-émeraude et d'un éclat métallique semblable aux brillants élytres des cantharides ou aux cristaux de murexide. (M. HERAPATH.)

L'acide sulfurique dissout à froid la quinine sans se colorer. Si l'on chauffe la dissolution, elle rougit et finit par noircir.

L'éther iodhydrique réagit sur la quinine, et donne naissance à de l'*iodhydrate d'éthylquinine*, $C^{20}H^{11}(C^4H^5)AzO^2,HI$. En décomposant ce sel par l'oxyde d'argent, on obtient l'*éthylquinine*.

L'éthylquinine est une base énergique; elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure de méthyle à une dissolution de quinine dans l'éther, le mélange dépose au bout de deux heures des cristaux d'*iodhydrate de méthylquinine*, $C^{20}H^{11}(C^2H^3)AzO^2,HI$. Ce sel, décomposé par l'oxyde d'argent, donne la *méthylquinine*, alcaloïde correspondant à l'éthylquinine. (M. STRECKER.)

La quinine, dissoute dans un acide étendu et traitée successivement par le chlore et l'ammoniaque, se colore en bleu légèrement verdâtre; si l'ammoniaque n'est pas en excès, l'addition de quelques gouttes d'eau chlorée fait passer la liqueur au violet, puis au rouge foncé. Cette réaction caractéristique permet de distinguer facilement la quinine des autres bases organiques. (MM. ANDRÉ, BRANDES.)

Si, à une solution de sulfate de quinine mélangée d'eau de chlore, on ajoute une solution concentrée de ferrocyanure de potassium, il se produit immédiatement une couleur rouge foncé qui se maintient sans altération pendant quelques heures, mais qui ensuite, et notamment quand elle est exposée à la lumière, passe au vert. Cette réaction de la quinine est caractéristique et propre à faire reconnaître la pureté de cette substance. Si la potasse caustique est employée à la place de l'ammoniaque, la solution prend une couleur jaune-soufre. Au lieu de chlore, on peut employer une solution d'hypochlorite de chaux additionnée d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, par l'addition de l'ammoniaque, il se précipite une poudre

verte. Les réactions précédentes ne se manifestent pas avec la cinchonine, et peuvent servir par conséquent à distinguer ces deux alcaloïdes. (M. VOGEL.)

Quand on distille la quinine avec un excès de potasse caustique, elle peut se transformer en une nouvelle base liquide, nommée *quinoléine*, $C^{18}H^{7}Az$. (GERHARDT.)

EXTRACTION. — On retire ordinairement la quinine du sulfate de quinine que l'on se procure parfaitement pur dans le commerce. On fait dissoudre ce sel dans l'eau et on le précipite par l'ammoniaque ; on obtient de la quinine que l'on dissout dans l'alcool, et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la liqueur devienne laiteuse. La quinine, qui était d'abord sous la forme de résine, devient ensuite facilement cristalline. (MM. HENRY et DELONDRE.)

SELS DE QUININE.

L'oxalate, le tartrate, le citrate, le gallate, le tannate et l'iodate acide de quinine sont peu solubles.

Les sels de quinine solubles sont plus amers que les sels de cinchonine ; ils sont précipités par les alcalis, par les carbonates et les bicarbonates alcalins, par les sels d'argent, par les bichlorures de mercure et de platine, et par l'acide tannique ; leur dissolution, traitée successivement par le chlore et l'ammoniaque, se colore en vert bleuâtre. (M. ANDRÉ.)

Quelques chimistes doublent la formule de la quinine, et considèrent, par conséquent, comme sels acides et sels neutres, les sels que nous regardons comme neutres et basiques. Tels sont les sulfates de quinine :

$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},2SO^{3}$.	$C^{20}H^{12}AzO^{2},SO^{3}$.
Bisulfate de quinine.	Sulfate neutre de quinine.
$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},SO^{3}$.	$(C^{20}H^{12}AzO^{2})^{2}SO^{3}$.
Sulfate neutre de quinine.	Sulfate bibasique de quinine.

Chlorhydrate de quinine. $(C^{20}H^{12}AzO^{2})^{2},HCl,3HO$. — Le chlorhydrate de quinine cristallise en longues fibres soyeuses, solubles dans l'acide chlorhydrique qui les transforme en une matière résineuse. Ce sel s'obtient par la double décomposition du sulfate de quinine et du chlorure de baryum. Le chlorhydrate de quinine, dissous dans un grand excès d'acide, donne un chlorhydrate neutre qui, redissous dans l'eau, cristallise à l'état de chlorhydrate basique. Versé dans une dissolution de chlorhydrate de quinine, le bichlorure de platine donne un précipité blanc jaunâtre et floconneux de *chloroplatinate de quinine*, $C^{20}H^{12}AzO^{2},HCl,PtCl^{2}$, qui, par l'agitation, devient orangé et cristallin (GERHARDT). En mélangeant deux dissolutions alcooliques, l'une de chlorhydrate de quinine, l'autre de bichlorure de mercure, il se produit un précipité grenu, cristallin, de *chloromercurate de quinine*, $C^{20}H^{12}AzO^{2},HCl,HgCl$. Le chlorure d'iridium forme, dans une dissolution de chlorhydrate de quinine, un précipité jaune de *chloriridate de quinine*.

Iodhydrates de quinine. — L'iodhydrate de quinine basique cristallise en aiguilles fines, très-solubles dans l'alcool; on l'obtient en saturant l'acide iodhydrique par la quinine. Ce sel, traité par un excès d'acide iodhydrique, se transforme en iodhydrate de quinine neutre, cristallisé en lames jaunes. (M. REGNAULT.)

Fluorhydrate de quinine. — L'acide fluorhydrique forme, avec la quinine récemment préparée, un sel incristallisable et très-soluble dans l'alcool. En évaporant à siccité sa dissolution aqueuse, on obtient une masse très-déliquescente composée d'aiguilles groupées en faisceaux. (M. ELDERHORST.)

Azotate de quinine. $(C^{20}H^{12}AzO^2)^2,AzO^5,HO$. — L'azotate de quinine cristallise sous la forme de cristaux rhombiques, incolores, peu solubles. Il est obtenu par la double décomposition du sulfate de quinine et de l'azotate de baryte. (M. STRECKER.)

Chlorate et perchlorate de quinine. — Le *chlorate de quinine* cristallise en prismes déliés; chauffé doucement, il se fond et prend l'aspect d'un vernis en se refroidissant; mais, exposé brusquement à l'action de la chaleur, il détone avec violence.

Le *perchlorate de quinine*, $C^{20}H^{12}AzO^2,ClO^7,7HO$, cristallise sous la forme d'octaèdres rhomboïdaux, solubles dans l'eau et l'alcool; ils fondent à 45° et perdent complétement leur eau à 160°; la masse se boursoufle, redevient solide et détone si la température est augmentée. Ce sel se prépare en décomposant le sulfate de quinine par le perchlorate de baryte.

Iodate et periodate de quinine. — L'*iodate de quinine* cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau. Une dissolution d'iodate de quinine, traitée par un excès d'acide iodique, laisse précipiter un sel acide peu soluble. (SÉRULLAS.)

Le *periodate de quinine* se produit en abandonnant, dans une étuve chauffée à 40°, un mélange composé d'une dissolution alcoolique saturée de quinine et d'une autre dissolution alcoolique d'acide periodique. A mesure que l'alcool s'évapore, le sel se dépose sous forme de petites aiguilles, solubles dans l'eau aiguisée d'acide azotique.

Sulfates de quinine. — L'acide sulfurique s'unit en deux proportions avec la quinine. On connaît un sulfate neutre, $C^{20}H^{12}AzO^2,SO^3,8HO$, longtemps considéré comme un bisulfate, et un sulfate bibasique, $(C^{20}H^{12}AzO^2)^2,SO^3,8HO$, qui avait été rangé parmi les sels neutres de quinine. Ce dernier sel est le plus important des sels de quinine, et presque le seul employé en médecine comme le plus puissant fébrifuge connu. La fabrication de ce sel est devenue l'objet d'une industrie très considérable. Les ouvriers qui s'occupent de travaux divers dans les fabriques de sulfate de quinine sont exposés à être atteints d'une maladie cutanée qui peut être d'une extrême gravité. M. Zimmer, fabricant de sulfate de quinine à Francfort, a reconnu que les ouvriers qui pulvérisaient du quin-

quina dans sa fabrique étaient atteints d'un fièvre particulière qu'il désigne par le nom de *fièvre de quinquina*. Cette fièvre n'a pas encore été observée en France. (M. A. CHEVALLIER.)

Sulfate de quinine du commerce, ou sulfate bibasique. $(C^{20}H^{12}AzO^2)^2,SO^3,8HO$. — Ce sel se présente en aiguilles blanches, soyeuses et flexibles, ou en lamelles déliées, aussi légères que la magnésie et d'une saveur très-amère. Il est facilement fusible et répand une lueur phosphorescente, lorsque, après l'avoir fondu, on le frotte dans l'obscurité. Il s'effleurit au contact de l'air et perd peu à peu les trois quarts de son eau de cristallisation.

Le sulfate de quinine est très peu soluble dans l'eau : il exige plus de 700 parties d'eau pour se dissoudre à froid; mais il suffit de 30 parties d'eau bouillante pour en opérer la dissolution. Le sel neutre est beaucoup plus soluble; aussi dans la préparation du sulfate de quinine faut-il éviter un excès d'acide sulfurique, et lorsqu'on a dépassé la proportion nécessaire pour former le sulfate basique, on ajoute à la solution une petite quantité d'alcali (potasse ou soude), qui détermine rapidement la formation et la cristallisation du sulfate de quinine basique.

La dissolution aqueuse de sulfate de quinine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. (M. BOUCHARDAT.)

Quand on porte à l'ébullition un mélange d'acide sulfurique, de sulfate de quinine et d'oxyde puce de plomb (acide plombique), il se produit une substance rouge et cristallisable, qui a reçu le nom de *quinétine*. (E. MARCHAND.)

Lorsque, à l'aide d'un mélange de zinc et d'acide sulfurique, on fait dégager de l'hydrogène naissant au sein d'une dissolution de sulfate de quinine, et qu'au bout de quelque temps on précipite la liqueur par un excès d'ammoniaque, il reste un corps gluant que l'on reprend par l'alcool. La dissolution, filtrée et évaporée, donne un résidu transparent, résinoïde, un peu verdâtre, jouissant de propriétés basiques. Ce corps dérive de la quinine; desséché à 120°, sa composition correspond à la formule $C^{20}H^{12}AzO^2,2HO$. (M. SCHUTZENBERGER.)

On a proposé plusieurs méthodes différentes pour extraire la quinine des quinquinas et préparer le sulfate de quinine. Nous commencerons par indiquer le procédé que M. O. Henry a fait connaître.

On commence par réduire le quinquina jaune en poudre grossière. On le fait bouillir avec 10 parties d'eau; on ajoute 12 pour 100 d'acide sulfurique, ou mieux 25 pour 100 d'acide chlorhydrique; on filtre la liqueur à travers une toile, et l'on épuise complétement l'écorce avec une nouvelle quantité de liqueur acide jusqu'à ce qu'elle n'ait plus de saveur. On laisse alors refroidir la décoction et on la traite par un excès de chaux, qui précipite la quinine, la cinchonine et la matière colorante. Le précipité, qui est très hydraté, est soumis à une pression graduée, séché, pulvérisé et traité ensuite par l'alcool bouillant qui dissout la quinine.

Les liqueurs alcooliques sont distillées aux trois quarts; on traite le

résidu par un faible excès d'acide sulfurique; la liqueur ne tarde pas à cristalliser et abandonne des cristaux de sulfate de quinine brut.

Souvent on purifie ce sel en le faisant dissoudre dans de l'alcool en présence du charbon animal; dans quelques cas, on est obligé de décomposer le sulfate de quinine par la chaux, de traiter de nouveau le précipité par l'alcool et de le faire cristalliser après l'avoir neutralisé par l'acide sulfurique. Les cristaux sont desséchés à l'étuve; pour éviter de les rendre efflorescents, on doit opérer la dessiccation à une température assez basse.

Les eaux mères sont précipitées par l'ammoniaque qui en sépare de la cinchonine et de la quinine : le précipité est dissous dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et décoloré par le charbon animal. La dissolution, convenablement évaporée, fournit par le refroidissement une nouvelle quantité de sulfate de quinine.

On peut, dans la préparation précédente, obtenir à volonté du sulfate neutre ou basique en faisant varier les proportions d'acide. On a vainement tenté de remplacer l'alcool par l'essence de térébenthine dans la fabrication du sulfate de quinine.

Un autre procédé consiste à mélanger l'écorce de quinquina pulvérisée avec de la chaux, à introduire ce mélange dans une série d'appareils de déplacement, et à l'épuiser par l'alcool. La solution alcoolique est distillée, puis le résidu est traité par l'acide sulfurique faible. On obtient ainsi directement du sulfate de quinine fort peu coloré, et qu'une nouvelle cristallisation permet d'obtenir tout à fait incolore. Les eaux mères sont précipitables par l'ammoniaque, et le mélange des bases impures qu'on obtient ainsi rentre dans le travail avec des matières fraîches. Quand ces eaux mères sont assez chargées de cinchonine, on les traite pour en retirer cette base. (M. LABARRAQUE.)

On a également indiqué le procédé suivant : On prépare une décoction de quinquina en employant, suivant la première méthode, de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. On ajoute ensuite un alcali ou un carbonate alcalin, soit, par exemple, de la soude, de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. A ce moment, la liqueur devient complétement alcaline, et il est nécessaire que l'excès d'alcali soit aussi faible que possible. La liqueur, renfermant le précipité en suspension, est alors soumise à l'ébullition et additionnée d'une certaine quantité d'acide gras solide (acide stéarique ou margarique), qui ne tarde pas à fondre et à former, à la surface, une couche avec laquelle, sous l'influence de l'ébullition, toutes les parties du liquide viennent se mettre successivement en contact; de cette manière, la quinine en dissolution se combine avec l'acide gras pour former un composé complétement insoluble. Au bout d'un certain temps, le précipité prend une teinte noirâtre, et la liqueur est transformée en quinate, sans que ni l'un ni l'autre contiennent aucune trace de quinine ou de cinchonine par suite de l'absorption complète qui en a été faite par l'acide

gras. A ce moment on laisse refroidir, et lorsque l'acide gras qui surnage s'est solidifié, on l'enlève à l'état de gâteau et on le fait bouillir dans de l'eau acidulée, afin d'en séparer les impuretés qui peuvent s'y être mélangées mécaniquement. Enfin on soumet ce gâteau à une nouvelle cuisson avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, en ayant soin, comme à l'ordinaire, de saturer ensuite l'excès d'acide par un alcali; il s'y forme un léger précipité de couleur foncée, et, après filtration, on obtient, par refroidissement, un bloc de sulfate de quinine cristallisé.

(M. W. Clarke.)

Dans ce mode de préparation du sulfate de quinine, l'acide gras peut être remplacé par un corps gras neutre, ou par d'autres substances insolubles pouvant dissoudre la quinine.

Le sulfate de quinine est quelquefois falsifié par des sulfates de chaux, de magnésie et de soude, de l'acide borique, des carbonates de chaux et de magnésie, de l'oxalate d'ammoniaque, du sucre de canne et du sucre de lait, des acides gras, de l'amidon, de la farine, de la gomme, du glucose, de la mannite, de la phloorrhizine, de la salicine, etc.

Pour constater la présence d'une matière inorganique dans ce sel, il suffit d'en brûler une petite quantité sur une lame de platine. Le sulfate de quinine ne doit laisser aucune trace de résidu lorsqu'il est pur.

Quand le sulfate de quinine est altéré par de l'acide stéarique, le mélange n'est pas entièrement soluble dans l'eau même acidulée; le sel de quinine se dissout seul et laisse un résidu dont la nature est facile à apprécier.

La salicine se colore en rouge lorsqu'on la chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique concentré. Si la proportion de salicine est considérable, dans le sulfate de quinine, on peut mettre à profit cette propriété pour reconnaître sa présence; mais, lorsque cette proportion n'excède pas 10 pour 100, il vaut mieux dissoudre le mélange dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré et ajouter 12 parties d'eau qui déterminent la précipitation de la salicine à l'état de pureté.

Le sel suspecté, chauffé avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, répand une odeur caractéristique de reine-des-prés lorsqu'il contient de la salicine. (M. Creuse.)

L'acide sulfurique, chauffé avec un sulfate de quinine contenant 10 pour 100 de phloorrhizine, produit une masse fluide, jaune brunâtre, trouble, devenant jaune orangé foncé après une heure de contact et formant au bout de vingt-quatre heures un précipité brun clair avec cristaux aiguillés, rayonnants, dans un liquide opalin. (M. A. Chevallier.)

Il est facile de reconnaître la présence de l'oxalate d'ammoniaque en ajoutant au sel à essayer de la potasse, qui dégage des vapeurs ammoniacales.

Lorsque le sulfate de quinine est mélangé à du sucre, on reconnaît la présence de ce corps à l'odeur caractéristique de caramel que prend le mélange quand on le brûle; on peut, du reste, pour plus de certi-

tude, traiter le sulfate de quinine fraudé par de la baryte, qui précipite à la fois les deux éléments du sulfate de quinine; on enlève l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, et il ne reste plus dans la liqueur que du sucre que l'on reconnaît par les moyens ordinaires.

On peut encore, lorsque l'on soupçonne la présence dans un sulfate de quinine, appliquer le procédé saccharimétrique de M. Peligot. On traite un poids déterminé de sulfate de quinine par un lait de chaux qui précipite la quinine et dissout le sucre à l'état de sucrate. On filtre, on lave le précipité resté sur le filtre, et dans la liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, on ajoute une solution titrée d'acide sulfurique renfermant, par litre, 21gr,65 d'acide, jusqu'à ce que la masse rougisse le papier ou la teinture de tournesol. Comme la quantité de chaux dissoute est proportionnelle à la quantité de sucre qui existait dans le sulfate essayé, il en résulte que la proportion d'acide que sature la chaux peut facilement indiquer la quantité de sucre renfermée dans le produit analysé. Un litre de liqueur titrée, soit 21g,65 d'acide sulfurique monohydraté, neutralise la quantité de chaux qui pourrait être dissoute par 50 grammes de sucre. (COTTEREAU.)

Le sulfate de quinine du commerce renferme ordinairement du sulfate de cinchonine, dont on peut déceler la présence par divers procédés.

La méthode suivante est la plus généralement employée. On introduit dans un tube de verre bouché à l'une de ses extrémités 1 gramme de sulfate de quinine, 10 grammes d'éther pur, 2 grammes d'ammoniaque liquide, et après avoir secoué vivement le tube, on l'abandonne au repos. La liqueur se divise en deux couches distinctes : la couche inférieure est une dissolution aqueuse de sulfate d'ammoniaque; la couche supérieure est une dissolution de quinine dans l'éther. Lorsque le sel contient de la cinchonine, cette base, qui est insoluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'éther, reste en suspension à la surface de la couche aqueuse. (M. LIEBIG.)

Le procédé précédent a été modifié de la manière suivante. 2gr,5 de sulfate de quinine sont introduits dans un flacon avec 15 grammes d'ammoniaque liquide; on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, afin d'être plus certain de l'entière décomposition du sulfate. On chauffe au bain-marie pour volatiliser presque entièrement l'excès d'ammoniaque, on laisse refroidir et l'on ajoute 30 grammes d'éther pur; par l'agitation, la quinine se dissout complétement, et, il est facile alors de distinguer, dans le flacon, deux liquides transparents superposés : l'eau contenant le sulfate d'ammoniaque, et l'éther contenant la quinine. (M. GUIBOURT.)

On a également proposé une autre modification qui consiste à triturer avec de l'ammoniaque 4 grammes du sulfate de quinine supposé impur, et à introduire le mélange dans un ballon. Lorsque la précipitation du sel est complète, on ajoute de l'éther, et l'on porte la liqueur à l'ébullition; par la filtration, on en sépare la partie insoluble, qui est soumise à plusieurs lavages à l'eau distillée, pour en séparer le sulfate d'ammo-

niaque formé pendant l'opération. Le résidu est de la cinchonine qui, traitée à chaud par l'alcool rectifié, cristallise par le refroidissement de la liqueur. La dissolution éthérée laisse déposer, après avoir été filtrée et évaporée, de la quinine sous la forme d'une résine molle et diaphane. (M. O. HENRY.)

On dissout dans de l'eau distillée un poids déterminé du sulfate de quinine suspect, puis on vèrse dans la dissolution un excès de soude caustique. Le dépôt, recueilli après plusieurs lavages, est saturé à chaud au moyen de l'acide acétique ; le mélange se prend par le refroidissement, en une masse cristalline, que l'on jette sur un linge fin et que l'on exprime : la partie claire, concentrée à moitié, fournit, par le refroidissement, de nouveaux cristaux, que l'on sépare de la même manière. L'eau mère est décomposée par de la soude caustique étendue; le précipité, préalablement lavé, est traité à froid, soit par de l'éther, soit par de l'alcool à 22°, et ensuite à chaud par de l'alcool rectifié; alors on filtre la liqueur bouillante qui, évaporée avec soin, fournit la cinchonine en petits cristaux aiguillés ou grenus que l'on fait sécher et dont on prend le poids. (M. O. HENRY.)

Un autre procédé consiste à triturer exactement 10 grammes du sulfate soupçonné avec 4 grammes d'acétate de baryte et 60 grammes d'eau distillée aiguisée par de l'acide acétique. Le mélange ne tarde pas, après quelques instants, à se prendre en une masse épaisse, soyeuse et aiguillée, qui occupe un volume considérable ; on recueille soigneusement cette masse sur une toile fine et l'on exprime très rapidement. La liqueur trouble qui résulte de l'expression est filtrée dans un matras ; on l'étend du double de son volume d'alcool à 36°, après avoir mis un léger excès d'acide sulfurique et filtré de nouveau. On y ajoute ensuite un excès d'ammoniaque, puis on fait bouillir quelques instants. L'ébullition détermine la formation et la séparation de flocons qui, vus à une lumière vive, sont cristallisés et brillants. Ces flocons, quand ils sont abondants, se précipitent promptement et produisent un dépôt cristallin, aiguillé, formé de cinchonine pure. On laisse refroidir la liqueur, on recueille le dépôt grenu sur un filtre préalablement taré, et après l'avoir séché convenablement, on pèse ce précipité qui représente, à un septième ou à un huitième en moins, le sulfate de cinchonine existant dans la quinine. La liqueur alcoolique recueillie à part donne, par l'évaporation, l'acétate de quinine. (M. O. HENRY.)

Le sulfate de quinine du commerce est mélangé quelquefois à de la quinidine; quand il contient plus du dixième de son poids de sulfate de quinidine, on trouve un précipité insoluble à la limite des deux liquides. Au-dessous de cette quantité, le précipité n'a pas lieu; mais on parvient toujours à l'obtenir en employant, au lieu d'éther pur, de l'éther saturé de quinidine. Dans tous les cas où un précipité est obtenu, on reconnaît celui de quinidine, parce qu'il se dissout par une

addition proportionnelle d'éther, tandis que le précipité de cinchonine y est presque absolument insoluble. (M. ZIMMER.)

On a indiqué, pour distinguer la quinine et la cinchonine, les propriétés optiques de ces deux alcaloïdes : la cinchonine dévie à droite la lumière polarisée et la quinine à gauche. (M. BOUCHARDAT.)

Sulfate de quinine neutre. $C^{20}H^{12}AzO^2,SO^3,8HO$. — On obtient ce sel en traitant le sulfate basique par un léger excès d'acide. Il cristallise en petits prismes rectangulaires ou en aiguilles allongées, soyeuses, présentant l'aspect de l'amiante. Il se distingue du sulfate de quinine du commerce (sel basique) par une réaction acide et une solubilité beaucoup plus grande. Il forme, avec le sulfate de sesqui-oxyde de fer, un sel double cristallisé en octaèdres semblables à ceux de l'alun.

Hyposulfate de quinine. — On obtient l'hyposulfate de quinine en précipitant à chaud une dissolution de sulfate de quinine par une autre d'hyposulfate de baryte. Le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Hyposulfite de quinine. — L'hyposulfite de quinine se précipite en flocons lorsque l'on verse une dissolution d'hyposulfite de soude dans une dissolution de chlorhydrate de quinine. Ce sel est soluble dans l'alcool bouillant qui le laisse cristalliser en belles aiguilles par le refroidissement. (M. WETHERILL.)

Phosphate de quinine. — Le phosphate de quinine cristallise en aiguilles soyeuses groupées concentriquement. Ce sel est préparé en saturant l'acide phosphorique par la quinine.

Arsénite de quinine. — L'arsénite de quinine est un sel blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il est obtenu en faisant digérer de la quinine récemment précipitée avec une dissolution alcoolique d'acide arsénieux. Ce sel a été préconisé contre les maladies de la peau. (SOUBEIRAN.)

Carbonate de quinine. $C^{20}H^{12}AzO^2,CO^2,2HO$. — Le carbonate de quinine cristallise en aiguilles transparentes, efflorescentes, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool ; leur dissolution ramène au bleu le tournesol rougi. A 110°, ce sel se décompose en acide carbonique, qui se dégage, et en quinine, qui reste. Il est obtenu en faisant passer un courant d'acide carbonique dans de la quinine délayée dans une grande quantité d'eau. (M. LANGLOIS.)

Mellitate de quinine. — Le mellitate de quinine est un sel peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, qui, en se refroidissant, l'abandonne sous forme d'un précipité blanc cristallin. Ce sel, chauffé à 130°, jaunit en dégageant de l'eau et de l'ammoniaque. On prépare le mellitate de quinine en mélangeant des dissolutions alcoo-

liques de quinine et d'acide mellitique ; le précipité qui se forme, d'abord blanc et volumineux, ne tarde pas, après quelques lavages à l'alcool faible, à se transformer en un produit cristallin constitué par des tables rhombes très brillantes. (M. KARMRODT.)

Ferrocyanate de quinine. $C^{20}H^{12}AzO^2,2HCy,FeCy,2HO$. — Le ferrocyanate de quinine cristallise en petites aiguilles jaunes, efflorescentes, peu solubles dans l'eau ; elles se dissolvent très-bien dans l'alcool, leur saveur est amère. Ce sel est obtenu en portant à l'ébullition, pendant quelques instants, 4 parties de sulfate de quinine et une de ferrocyanate de potasse; le ferrocyanate se dépose par le refroidissement. On l'obtient également en mélangeant des dissolutions alcooliques d'acide ferrocyanhydrique et de quinine. Il est employé en médecine. (BERTOZZI.)

Ferricyanate de quinine. $(C^{20}H^{12}AzO^2)^2,3HCy,3FeCy,3HO$. — Le ferricyanate de quinine se précipite, sous forme de feuillets cristallins d'un jaune doré, lorsqu'on verse une dissolution concentrée de ferricyanure de potassium dans une dissolution de chlorhydrate de quinine aiguisée d'acide chlorhydrique. Le précipité desséché ressemble beaucoup à l'or mussif. (M. DOLLFUS.)

Sulfocyanhydrate de quinine. $C^{20}H^{12}AzO^2,HCyS^2$. — Ce sel est obtenu en précipitant une dissolution de sulfate de quinine par du sulfocyanure de potassium. Il se présente en cristaux d'un jaune clair, appartenant au système monoclinique (M. WERTHEIM). La quinine, traitée directement par l'acide sulfocyanhydrique, donne un sel blanc et un sel jaune de consistance résineuse (M. DOLLFUS). Le sulfocyanhydrate de quinine forme, avec le bichlorure de mercure, un sel double correspondant à la formule $(C^{20}H^{12}AzO^4,2HCyS^2)^3,4HgCl$, et, avec le cyanure de mercure, un sel représenté par $(C^{40}H^{12}AzO^2)^2,(HCyS^2)^2,HgCy$. (M. WERTHEIM.)

Platinocyanates de quinine. — Il existe deux sels de quinine représentés par les formules $C^{20}H^{12}AzO^2,HCy,PtCy,2HO$, et $C^{20}H^{12}AzO^2,HCy,PtCy^2$, que l'on obtient en précipitant le sulfate de quinine par les sels de potasse correspondants.

Cyanurate de quinine. — Le cyanurate de quinine est un sel blanc, amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Oxalate basique de quinine. $2(C^{20}H^{12}AzO^2)^2,C^2O^3,HO$. — L'oxalate de quinine cristallise en aiguilles excessivement fines. Il est obtenu en précipitant une dissolution d'acétate de quinine par l'oxalate d'ammoniaque ; ce sel est dissous dans l'alcool bouillant, il cristallise par le refroidissement de la liqueur.

Oxalate neutre de quinine. — Il existe un oxalate neutre de quinine qui se présente sous la forme de cristaux aiguillés très-solubles dans l'eau.

Formiate de quinine. — Le formiate de quinine est un sel cristallisé très-soluble qui ressemble beaucoup au sulfate de quinine.

Acétate de quinine. — Ce sel cristallise facilement en longues aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante ; chauffées, elles fondent en prenant l'apparence d'un verre incolore. On obtient directement l'acétate de quinine en faisant dissoudre la quinine pulvérisée dans l'acide acétique.

Tartrate basique de quinine. — Le tartrate de quinine est peu soluble dans l'eau et neutre aux papiers réactifs. Il est obtenu en poudre cristalline par le mélange d'une dissolution de sulfate de quinine et d'une autre dissolution de tartrate neutre de potasse. (M. Arppe.)

Tartrate neutre de quinine. — Le tartrate neutre de quinine prend naissance lorsqu'on évapore une dissolution de tartrate de quinine en présence d'un excès d'acide tartrique. Les tartrates de quinine, droit et gauche, ont la même composition, mais ils ne possèdent pas la même forme cristalline, et, lorsqu'on les chauffe, le tartrate gauche perd plus facilement son eau de cristallisation que le tartrate droit. (M. Pasteur.)

Citrate de quinine. — L'acide citrique donne, avec la quinine, un sel peu soluble cristallisé en aiguilles déliées.

Lactate de quinine. — Il cristallise par l'évaporation spontanée en aiguilles solubles plates et soyeuses. Il est obtenu en saturant la quinine par de l'acide lactique. Il est employé en médecine.

(L.-L. Bonaparte.)

Tannate de quinine. — Le tannate de quinine est une poudre amorphe d'un blanc jaunâtre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ; sa saveur est peu amère. Il est obtenu en précipitant l'acétate de quinine par l'acide tannique. Il est employé en médecine.

Quinate de quinine. — Le quinate de quinine se présente sous l'aspect de croûtes mamelonnées d'un aspect corné ; il se rencontre quelquefois cristallisé en aiguilles ; il est très-soluble dans l'eau. Il existe dans les quinquinas, d'où il peut être retiré. Mais il s'obtient habituellement par la double décomposition du sulfate de quinine et du quinate de baryte.

Gallate de quinine. — Les dissolutions concentrées des sels de quinine sont précipitées par l'acide gallique et les gallates alcalins. Le précipité se dissout dans l'eau bouillante qui, par le refroidissement, l'abandonne sous la forme d'une masse amorphe soluble dans l'alcool et dans un excès de réactif. (Pelletier et Caventou.)

Selon quelques chimistes, l'acide gallique ne forme de précipité dans les sels de quinine que lorsqu'il renferme du tannin.

(MM. Pfaff, Henry.)

Valérianate de quinine. — Le valérianate de quinine cristallise en octaèdres ou en prismes hexagonaux formant souvent des masses soyeuses. Il est soluble dans 110 parties d'eau froide et 40 parties d'eau bouillante. L'alcool et les huiles le dissolvent également; son odeur est celle de l'acide valérianique, sa saveur est amère. Pour le préparer, il faut verser un léger excès d'acide valérianique dans une solution concentrée de quinine dans l'alcool, puis étendre la liqueur de deux fois son volume d'eau et l'évaporer dans une étuve dont la température ne dépasse pas 50°. (L.-L. Bonaparte.)

QUINOÏDINE. — QUINIDINE. $C^{20}H^{12}AzO^2,2HO$.

Les eaux mères de la préparation du sulfate de quinine peuvent donner une substance particulière que l'on a longtemps considérée comme le sulfate d'un alcali particulier, la *quinoïdine*, mais dont on connaît aujourd'hui la véritable nature.

Ce corps est le produit de l'altération des alcalis du quinquina sous l'influence de la lumière. Il se forme lorsqu'on expose l'écorce du quinquina au soleil pour la dessécher, et prend encore naissance pendant le travail de la fabrication du sulfate de quinine. On éviterait donc des pertes considérables de quinine en desséchant le quinquina dans l'obscurité et en opérant le traitement de cette écorce dans un endroit faiblement éclairé. (M. Pasteur.)

La quinoïdine du commerce est un mélange de résines, de matières colorantes et d'une base nouvelle, la *quinidine*.

La quinidine cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, transparents, qui s'effleurissent au contact de l'air en devenant opaques. Cette base fond à 160°. et se prend par le refroidissement en une masse diaphane, d'un aspect résineux. Elle se dissout dans 1500 parties d'eau froide, dans 750 parties d'eau bouillante, dans 90 parties d'éther, dans 45 parties d'alcool froid et dans 3,7 parties d'alcool bouillant. La dissolution alcoolique de la quinidine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. (MM. Henry et Delondre.)

Pour préparer la quinidine, il faut dissoudre la quinoïdine dans une petite quantité d'éther, filtrer pour séparer les parties insolubles, puis, après avoir enlevé l'éther par la distillation, traiter le résidu par de l'acide sulfurique dilué. La liqueur, décolorée par le charbon, est précipitée par l'ammoniaque; le précipité, suffisamment lavé, est dissous dans l'éther. La solution éthérée, mélangée avec le dixième de son volume d'alcool à 90°, est abandonnée à l'évaporation. Il se forme bientôt des cristaux de quinidine qui sont purifiés par des cristallisations successives.

(M. Van Heijningen.)

La quinidine peut être distinguée de la quinine et de la cinchonine à l'aide de la réaction suivante : lorsqu'on la pulvérise finement et qu'on la traite par le chlore, elle se dissout, et, par l'addition d'ammoniaque, cette dissolution n'éprouve aucune altération, tandis que, dans les mêmes circonstances, la quinine donne, sous l'influence de l'ammoniaque, une coloration verte, et la cinchonine un précipité.

Les sels de quinidine présentent beaucoup d'analogie avec les sels de quinine. L'oxalate, l'acétate et le tartrate de quinidine sont plus solubles que les sels de quinine correspondants; le chlorhydrate et l'azotate sont moins solubles. (M. Van Heijningen.)

Le sulfate de quinidine est soluble dans 73 parties d'eau froide et dans 420 parties d'eau bouillante (M. Howard). Sa dissolution précipite abondamment par l'iodure de potassium. (M. de Vrij.)

La quinoïdine du commerce, évaporée à siccité, se recouvre d'une croûte cristalline, laquelle, enlevée et lavée à l'alcool, fournit une matière blanche qui constitue un nouvel alcaloïde auquel on a donné le nom de *béta-cinchonine*, et dont la formule, $C^{20}H^{12}AzO$, correspond à celle de la cinchonine.

La béta-cinchonine, transformée en sel soluble, précipitée de la dissolution de ce sel par l'ammoniaque, et purifiée par des cristallisations dans l'alcool, se présente en prismes rhomboïdaux, anhydres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes et volatiles. La béta-cinchonine fond à 150° et se prend en une masse rayonnée par le refroidissement; elle n'est pas volatile et brûle avec une flamme fuligineuse. La béta-cinchonine forme, avec les acides, des sels basiques, cristallisables. On n'a pas encore obtenu de sels neutres. (M. Schwabe.)

QUINICINE. $C^{20}H^{12}AzO^2$.

Cet alcaloïde est amorphe, d'un aspect résineux, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Il dévie à droite la lumière polarisée et possède des propriétés fébrifuges. On le produit en chauffant pendant trois ou quatre heures, à la température de 120°, un mélange de sulfate de quinine humide et d'acide sulfurique ordinaire. (M. Pasteur.)

CINCHONINE. $C^{20}H^{12}AzO$ (1).

C^{20}	1500,00		77,92
H^{12}	150,00		7,79
Az	175,00		9,09
O	100,00		5,20
	1925,00		100,00

Propriétés. — La formule de la cinchonine présente, avec celle de

(1) Quoique volatile, la cinchonine a été placée parmi les alcalis fixes, afin de laisser en un seul groupe toutes les bases qui existent dans les quinquinas.

la quinine, un rapprochement curieux : on voit, en effet, que ces deux bases ne diffèrent que par 1 équivalent d'oxygène.

La cinchonine cristallise en gros prismes quadrilatères qui réfractent fortement la lumière ; elle est presque sans saveur, à peine soluble dans l'eau bouillante. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle fond à 165° et se volatilise sans se décomposer ; distillée dans un courant d'hydrogène ou de gaz ammoniac, elle se sublime en magnifiques prismes de 2 à 3 centimètres de long ; elle cristallise avec la plus grande facilité dans l'alcool : cette propriété la distingue de la quinine. Les dissolutions de cinchonine dévient à droite le plan de polarisation des rayons lumineux. (M. Bouchardat.)

Quand on chauffe la cinchonine en présence de l'acide sulfurique concentré et de l'oxyde puce de plomb, elle se convertit en une substance rouge (*cinchonétine*), dont la nature n'est pas encore bien connue. (M. E. Marchand.)

Lorsqu'on traite par le chlore ou le brôme une dissolution chaude et concentrée de chlorhydrate de cinchonine, une certaine quantité d'hydrogène peut être remplacée par une quantité équivalente de chlore ou de brôme : on obtient ainsi deux nouveaux alcalis :

La cinchonine chlorée..... $C^{20}H^{11}ClAzO$.
La cinchonine bromée..... $C^{20}H^{11}BrAzO$.

La cinchonine chlorée se combine avec l'acide bromhydrique, et la cinchonine bromée avec l'acide chlorhydrique : il se forme ainsi deux corps qui sont à la fois *isomères* et *isomorphes*, et qui ne sont pourtant pas identiques, car la potasse sépare de l'un de ces sels de la cinchonine chlorée et de l'autre la cinchonine bromée. On a proposé d'exprimer les relations de cet ordre par le nom d'*isoméro-morphisme*.

Pour isoler la cinchonine chlorée, on traite son chlorhydrate par l'ammoniaque : la base forme alors un dépôt léger et floconneux qui, dissous dans l'alcool bouillant, cristallise en aiguilles microscopiques. (M. Laurent.)

L'iode forme avec la cinchonine un composé jaune et amorphe $C^{20}H^{12}AzO,I$, qui a reçu le nom d'*iodocinchonine*. (Pelletier.)

L'iodure de méthyle réagit sur la cinchonine et produit un sel particulier, l'*iodhydrate de méthylcinchonine*, qui, traité par l'oxyde d'argent, donne une base organique nouvelle, la *méthylcinchonine*. (M. Stahlschmidt.)

La cinchonine, distillée en présence de la potasse caustique, fournit une grande quantité de quinoléine. (Gerhardt.)

Soumise à la distillation sèche, la cinchonine finit par se décomposer en donnant du pyrrhol, de la lutidine, de la collidine, de la quinoléine et de la lépidine. (M. Greville Williams.)

La cinchonine est moins fébrifuge que la quinine.

EXTRACTION. — On peut obtenir la cinchonine en traitant immédiatement le quinquina gris; mais ordinairement cette base est mélangée avec de la quinine. Pour séparer ces deux bases, on les transforme en sulfates, on évapore leur dissolution : le sulfate de quinine cristallise en premier lieu; on précipite la liqueur par l'ammoniaque et l'on fait cristalliser la cinchonine dans l'alcool.

Pour séparer la quinine de la cinchonine, on emploie aussi l'éther, qui ne dissout pas cette dernière base.

SELS DE CINCHONINE.

Les sels de cinchonine sont amers et présentent beaucoup d'analogie avec les sels de quinine. Ils dévient à droite la lumière polarisée.

Le ferrocyanure de potassium forme dans les sels de cinchonine un précipité blanc jaunâtre. Quel que soit le degré de concentration de la liqueur, il disparaît par l'ébullition; mais il donne lieu, par le refroidissement, à une multitude de cristaux en lames aplaties cunéiformes, d'un jaune d'or éclatant, et si abondants, qu'ils envahissent toute la masse et lui donnent une apparence gélatineuse. Ce précipité est insoluble dans un excès de réactif, mais décomposable par les acides minéraux. La cinchonine est le seul alcaloïde donnant lieu à cette réaction. (M. BILL.)

Une observation analogue à celle qui a été faite pour les formules des sels de quinine s'applique aux formules des sels de cinchonine.

Chlorhydrate basique de cinchonine. $(C^{20}H^{12}AzO)^2,HCl$. — Il cristallise en aiguilles ou en prismes rhomboïdaux transparents et brillants, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Le chlorhydrate de cinchonine est obtenu en saturant exactement la cinchonine par l'acide chlorhydrique.

Chlorhydrate neutre de cinchonine. $C^{20}H^{12}AzO,(HCl)^2$. — Le chlorhydrate neutre de cinchonine cristallise en tables droites à base rhombe ayant les angles aigus tronqués. Il est soluble dans l'eau et l'alcool. Il peut être obtenu, soit en soumettant la cinchonine à l'action du gaz chlorhydrique, soit en traitant la cinchonine par de l'acide chlorhydrique en excès.

Lorsqu'un courant de chlore passe dans une dissolution de chlorhydrate de quinine, il se dépose du *chlorhydrate de chlorocinchonine.*

Le bichlorure de platine produit, dans une dissolution de chlorhydrate de platine, un précipité cristallin jaune clair de *chloroplatinate de cinchonine,* $C^{20}H^{12}AzO,HCl,PtCl^2$. Le bichlorure de mercure produit également du *chloromercurate de cinchonine,* $C^{20}H^{12}AzO,HCl,HgCl$.

Iodhydrate de cinchonine. $(C^{20}H^{12}AzO)^2HI,2HO$. — L'acide iodhydrique forme, avec la cinchonine, un sel peu soluble, cristallisant en aiguilles brillantes dont la dissolution est précipitée par le bichlorure et le cyanure de mercure. (M. REGNAULT.)

Fluorhydrate de cinchonine. $C^{20}H^{12}AzO,HFl$. — Le fluorhydrate de cinchonine se présente sous la forme de cristaux prismatiques incolores solubles dans l'eau et l'alcool. Il devient, lorsqu'on le porte à une température élevée, d'un rouge purpurin, en produisant un sublimé rouge et un dégagement d'acide fluorhydrique. On obtient ce sel en dissolvant dans l'acide fluorhydrique la cinchonine récemment précipitée.

(M. Elderhorst.)

Azotate de cinchonine. $(C^{20}H^{12}AzO)^2,AzO^5,HO$. — Lorsqu'une dissolution de cinchonine dans l'acide azotique dilué est assez concentrée, il se dépose de l'azotate de quinine sous forme de globules d'une apparence oléagineuse. Si ces globules restent sous l'eau quelques jours, ils se transforment en cristaux prismatiques solubles dans l'eau.

(M. Regnault.)

Chlorate et perchlorate de cinchonine. — Le *chlorate de cinchonine* cristallise en houppes très blanches; chauffé, il se décompose avec explosion. Il est obtenu en neutralisant la cinchonine par de l'acide chlorique. Le *perchlorate de cinchonine* cristallise en gros prismes rhomboïdaux très éclatants, remarquables par un beau dichroïsme jaune et bleu. Ce sel est fort soluble dans l'eau; chauffé à 160°, il fond en perdant son eau de cristallisation; il détone à une température plus élevée. Le perchlorate de cinchonine se prépare en décomposant le sulfate de cinchonine par le perchlorate de baryte. (M. Bœdeker.)

Iodate et periodate de cinchonine. — L'*iodate de cinchonine* cristallise en longues fibres soyeuses, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; chauffé à 120°, il détone. Le *periodate de cinchonine* se présente sous la forme de prismes: il est obtenu en mélangeant une dissolution alcoolique de cinchonine et une dissolution d'acide periodique, et en l'abandonnant dans une étuve chauffée à 40°. (M. Langlois.)

Sulfate basique de cinchonine. $(C^{20}H^{12}AzO)^2,SO^3,3HO$. — Le sulfate de cinchonine cristallise en prismes rhomboïdaux; parfois ces cristaux sont durs et d'un éclat vitreux; ils sont solubles dans l'eau et l'alcool, mais l'éther ne les dissout pas. A 100°, le sulfate de cinchonine devient phosphorescent; à une température plus élevée, il fond et se transforme en une matière résineuse rouge. Ce sel est obtenu en saturant exactement la cinchonine par de l'acide sulfurique étendu.

Sulfate neutre de cinchonine. $C^{20}H^{12}AzO,SO^3,4HO$. — Ce sulfate cristallise en octaèdres rhomboïdaux; il se dissout dans l'eau et l'alcool, mais pas dans l'éther. Il peut être obtenu en ajoutant de l'acide sulfurique au sulfate basique; en évaporant la liqueur jusqu'à pellicule, il se dépose au bout de quelque temps des cristaux de sulfate neutre de cinchonine.

Hyposulfite et hyposulfate de cinchonine. — L'*hyposulfite de cin-*

chonine cristallise en aiguilles déliées, peu solubles dans l'eau froide ; il se précipite lorsque l'on mélange des dissolutions de chlorhydrate de cinchonine et d'hyposulfite de soude. L'*hyposulfate de cinchonine* présente une grande analogie avec le sulfate de quinine. (M. WINCKLER.)

Phosphate de cinchonine. — Ce sel cristallise difficilement et se présente ordinairement sous l'aspect d'une masse amorphe, très-soluble dans l'eau, et que l'on obtient par la combinaison directe de l'acide phosphorique et de la cinchonine.

Arséniate de cinchonine. — Comme le sel précédent, l'arséniate de cinchonine est très-soluble et cristallise fort difficilement.

Carbonate de cinchonine. — La cinchonine se dissout facilement dans une eau chargée d'acide carbonique, mais la liqueur ne donne pas de sel cristallisé par l'évaporation. (M. LANGLOIS.)

Ferrocyanate de cinchonine. $C^{20}H^{12}AzO,2HCy,FeCy,2HO$. — Une dissolution de cinchonine dans l'alcool, traitée par une dissolution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique, donne un précipité jaune qui, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'acide cyanhydrique et laisse un résidu bleu. (M. DOLLFUS.)

Ferricyanate de cinchonine. $(C^{20}H^{12}AzO)^2,3HCy,3FeCy,4HO$. — Le ferricyanate de cinchonine est un sel jaune, pulvérulent, inaltérable à 100°, qui prend naissance lorsque l'on mélange des dissolutions de chlorhydrate de cinchonine et de ferricyanure de potassium. (M. DOLLFUS.)

Cyanurate de cinchonine. — Une dissolution bouillante d'acide cyanurique, saturée par de la cinchonine, laisse précipiter des cristaux prismatiques que l'eau dissout difficilement, insolubles dans l'éther et l'alcool, et qui, exposés à une température de 200°, répandent une odeur d'amandes amères. (M. DOLLFUS.)

Sulfocyanhydrate de cinchonine. $(C^{20}H^{12}AzO)^2,HCyS^2$. — La cinchonine et l'acide sulfocyanhydrique se combinent directement pour former un sel anhydre cristallisé en aiguilles brillantes. (M. DOLLFUS.)

Mellitate de cinchonine. — Le mellitate de cinchonine présente les mêmes propriétés et se prépare comme le sel de quinine correspondant. (M. KARMRODT.)

Chromate de cinchonine. — Le bichromate de potasse forme, dans une dissolution froide de sulfate de cinchonine, un précipité jaune, amorphe, qui prend un aspect cristallin au bout d'un certain temps. Lorsque le bichromate est ajouté à chaud, le précipité est brun, gluant, décomposable par l'eau et l'alcool. (M. ELDERHORST.)

Acétate de cinchonine. — La cinchonine se dissout dans l'acide acétique en formant un sel qui a toujours une réaction acide, quel que soit l'excès d'alcali employé. Évaporé à une douce chaleur, l'acétate de cinchonine cristallise en paillettes translucides peu solubles dans l'eau; mais, évaporé à siccité, il donne une masse gommeuse décomposable dans l'eau froide en sel neutre et en sel basique. (PELLETIER et CAVENTOU.)

Oxalates de cinchonine. — L'*oxalate basique de cinchonine* se précipite, sous la forme d'une poudre blanche, quand on verse une dissolution d'oxalate d'ammoniaque dans la dissolution d'un sel de cinchonine basique. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, plus aisément dans l'eau bouillante, et en grande quantité dans l'alcool et dans une dissolution d'acide oxalique. L'*oxalate neutre de cinchonine* est beaucoup plus soluble que l'oxalate basique.

Formiate de cinchonine. — L'acide formique donne, avec la cinchonine, un sel cristallisé en fines aiguilles très-douces au toucher.

Tartrates de cinchonine. — L'acide tartrique et la cinchonine forment plusieurs combinaisons.

Le *tartrate basique de cinchonine*, $(C^{20}H^{12}OAz)^4,C^8H^4O^{10},2HO$, se présente sous la forme de grosses aiguilles groupées en faisceaux, peu solubles dans l'eau. (M. ARPPE.)

Le *tartrate neutre de cinchonine* se distingue en sel droit $(C^{20}H^{12}AzO)^2,HO,C^8H^4O^{10},4HO$, et en sel gauche $(C^{20}H^{12}AzO)^2,HO,C^8H^4O^{10},2HO$. Le premier s'obtient en faisant dissoudre à chaud un équivalent de cinchonine et un équivalent d'acide tartrique; par le refroidissement, il se dépose des cristaux rhomboédriques, groupés en étoiles rayonnées, déviant à droite la lumière polarisée. Le sel gauche se prépare comme le précédent; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool: sa solution alcoolique est neutre et dévie à droite la lumière polarisée. (M. PASTEUR.)

Tannate de cinchonine. — La cinchonine produit, avec l'acide tannique, un sel blanc jaunâtre, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme d'un précipité granuleux et translucide.

Quinate de cinchonine. — Le quinate de cinchonine cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et l'alcool; sa dissolution alcoolique le laisse déposer en cristaux prismatiques brillants et incolores. Ce sel se prépare en saturant une dissolution aqueuse de cinchonine par l'acide quinique.

CINCHONICINE. $C^{20}H^{12}AzO$.

Cet alcali prend naissance dans l'action de la chaleur sur le sulfate de cinchonine.

Il est visqueux, amer, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, et dévie à gauche la lumière polarisée.

La cinchonicine peut être employée comme fébrifuge. (M. PASTEUR.)

CINCHONIDINE. $C^{20}H^{12}AzO$.

La cinchonidine a été découverte par M. Winckler dans le quinquina de Maracaïbo.

Cette base est isomérique avec la cinchonine; elle cristallise en prismes rhomboïdaux, inodores, d'une saveur amère, fusibles, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, et assez solubles dans l'alcool. La dissolution alcoolique de la cinchonidine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de cinchonidine et de potasse caustique, il se produit une huile jaunâtre qui présente tous les caractères de la quinoléine.

Les sels de cinchonidine se dissolvent dans l'eau et l'alcool; ils sont précipités de leurs dissolutions par les alcalis, les carbonates alcalins, le phosphate de soude, les bichlorures de mercure et de platine.

Soumis à une température élevée, les sels de cinchonidine se transforment en sels de cinchonicine. (M. PASTEUR.)

Le tannin les précipite également.

La cinchonidine s'extrait du quinquina comme la quinine.

ARICINE. $C^{20}H^{12},AzO^3$. (CINCHOVATINE.)

C^{20}	1500,00		70,58
H^{12}	150,00		7,05
Az	175,00		8,23
O^3	300,00		14,14
	2125,00		100,00

Cette base, découverte par Pelletier et Corriol dans un *quina blanc* d'Arica, contient la même proportion de carbone, d'hydrogène et d'azote que la quinine et la cinchonine, et ne diffère de ces dernières que par l'oxygène. Elle s'extrait par le même procédé que la quinine.

Les partisans des radicaux organiques pourraient considérer les trois bases retirées des quinquinas (*quinine*, *cinchonine* et *aricine*) comme provenant de l'oxydation d'un même radical. Toutefois les trois oxydes de ce radical ne seraient pas soumis aux lois que suivent les oxydes métalliques dans la formation des sels, car, en considérant la quinine comme étant un bi-oxyde, et l'aricine comme un tri-oxyde du radical commun $C^{20}H^{12}Az$, la première de ces bases devrait prendre, pour former des sels, deux fois, et la seconde trois fois autant d'acide que le protoxyde $(C^{20}H^{12}Az)O$, qui est la cinchonine; tandis qu'au contraire elles prennent

moins d'acide que la cinchonine. M. Weidensbusch assigne à l'aricine la formule $C^{46}H^{26}Az^2O^8$.

L'aricine est peu soluble dans l'eau; elle est soluble dans l'alcool et l'éther; elle est très-fusible et ne se volatilise pas : sous ce rapport, elle diffère complétement de la cinchonine.

Lorsqu'on traite l'aricine par l'acide azotique, elle prend une coloration verdâtre.

Cette base est identique avec la *cinchovatine*, trouvée par M. Manzini dans l'écorce du *Cinchona ovata* ou *China de Jaën*. L'aricine peut se combiner avec les acides, et former des sels cristallisables; leurs solutions sont précipitées par les alcalis, l'ammoniaque redissout le précipité et le dépose par l'évaporation à l'état de cristaux déliés.

On peut extraire du *China pitoxa* une base qui a été nommée *pitoxine*. Cette base n'est pas amère; elle fond vers 120°, et se sublime ensuite en aiguilles fines. (M. Peretti.)

M. Gruner a trouvé dans le quina de Carthagène une base cristalline.

Le *China nova* contiendrait aussi, d'après M. Gruner, un alcaloïde particulier.

M. Mill a désigné sous le nom de *blanquinine* un alcali organique qui existe dans l'écorce du *Cinchona ovalifolia*.

M. Winckler a trouvé dans un quina de Para une base végétale qu'il a appelée *paricine*.

M. Erdmann a découvert dans le *China de Huanuco plana* un nouvel alcaloïde différent de la quinine, de la quinidine et de la cinchonine, et qu'il a désigné sous le nom de *huanoquine*. M. Gossmann a démontré que cette base était isomérique avec la cinchonine : elle correspond à la formule $C^{20}H^{12}AzO$.

La *pseudo-quinine*, découverte par M. Mengarduque, est un alcaloïde qui vient encore se placer ici.

ESSAI DES QUINQUINAS.

Le procédé le plus usité pour essayer les quinquinas consiste à épuiser l'écorce avec de l'eau acidulée, à précipiter la liqueur par un lait de chaux, et à épuiser avec de l'alcool le précipité quino-calcaire desséché. La solution alcoolique laisse, après l'évaporation à siccité, le mélange des alcaloïdes, quinine et cinchonine, que l'on peut séparer à l'aide de l'éther ou de l'alcool à 40°, qui dissolvent la quinine et laissent la cinchonine.

On peut aussi épuiser 30 grammes de quinquina pulvérisé avec de l'eau bouillante à laquelle on a ajouté 4 grammes d'acide chlorhydrique; on filtre et l'on évapore la décoction bouillante jusqu'à siccité, on traite

le résidu par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Les chlorhydrates se dissolvent, tandis que le rouge cinchonique reste à l'état insoluble. On précipite la solution par l'ammoniaque, on dessèche et l'on pèse le précipité. La nature de l'alcaloïde précipité est reconnue à l'aide de l'éther. (M. Wœhler.)

Ce procédé a été modifié dans le but d'en abréger la durée. On fait bouillir pendant une demi-heure 30 grammes de poudre de quinquina avec 350 grammes d'eau à laquelle on a ajouté 2 grammes d'acide sulfurique ; on filtre la liqueur et on la précipite par l'ammoniaque ou par le carbonate de soude. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau froide, exprimé entre du papier non collé et desséché à l'étuve. Cet essai peut être exécuté en deux heures, mais le résultat n'est qu'approximatif. (M. Buchner.)

Il existe un autre procédé basé sur la solubilité des alcaloïdes dans le chloroforme. L'essai se fait en prenant 20 grammes de quinquina qui sont pulvérisés et épuisés par déplacement avec de l'eau acidulée, jusqu'à ce que la liqueur qui découle soit devenue incolore et insipide. Cette liqueur acide est préparée en ajoutant 20 grammes d'acide chlorhydrique à 1 kilogramme d'eau. On verse dans la solution 5 à 6 grammes de potasse caustique et 10 à 15 grammes de chloroforme; après avoir agité vivement, on laisse reposer la liqueur. Au bout d'une demi-heure, le chloroforme, qui a dissous la totalité des alcaloïdes, se dépose sous forme demi-solide. Après avoir décanté la liqueur surnageante, on lave le chloroforme avec de l'eau et l'on évapore au bain-marie ; le résidu constitue le mélange des alcaloïdes. Quelquefois il est mélangé avec beaucoup de rouge cinchonique; dans ce cas on le redissout dans l'acide chlorhydrique étendu, et l'on ajoute avec précaution de l'ammoniaque à la liqueur jusqu'à ce que la matière colorante soit complétement précipitée et qu'il commence à se former des nuages blancs de cinchonine. On filtre et l'on précipite les alcalis par un excès d'ammoniaque. (M. Rabourdin.)

Voici un procédé d'une exécution assez rapide. On fait bouillir, pendant deux heures, 10 grammes de quinquina concassé dans 125 grammes d'eau additionnée de $1^{gr},50$ d'acide chlorhydrique. On passe et l'on renouvelle la décoction en employant les mêmes doses d'eau et d'acide, et en ayant soin de remplacer au fur et à mesure l'eau évaporée. Les deux décoctions sont réunies, évaporées à moitié de leur volume, et traitées par un léger excès de chaux hydratée. Le précipité, recueilli avec soin, est desséché à 100° et agité à plusieurs reprises avec de l'éther anhydre dans un flacon bien bouché. Par l'évaporation spontanée, l'éther laisse déposer la quinine presque blanche. Le résidu, repris par de l'alcool à 90°, donne la cinchonine. (M. Maitre.)

On a indiqué, pour doser les quinquinas, un procédé volumétrique destiné à rendre les essais plus prompts, mais qui ne peut jamais donner que des données approximatives sur la quantité de quinine contenue dans un quinquina.

Voici les opérations successives qu'il est nécessaire de faire pour doser un quinquina par cette méthode. On commence par prendre 10 grammes de quinquina pulvérisé que l'on humecte avec de l'eau chaude; puis, au bout de quelques minutes, on ajoute, par portions successives, 10 grammes de chaux délitée et une petite quantité d'eau, de manière à faire une pâte. La chaux pénètre dans l'écorce et met la quinine en liberté. Ce mélange, desséché au bain-marie jusqu'à ce que la poudre quino-calcaire n'adhère plus au pilon, est traité par un volume connu d'éther pur dans un appareil spécial qui se compose d'un *tube digesteur* A (*fig.* 71) d'une capacité de 150 centimètres cubes environ, présentant deux ouvertures d'inégal diamètre, bouchées exactement avec du liége. La poudre étant introduite dans ce tube, on verse dessus 100 centimètres cubes d'éther pur, et l'on agite vivement. Après un quart d'heure, on soutire le liquide éthéré par le robinet R. Ce robinet est destiné à servir de filtre; la partie qui entre dans le tube A s'évase en entonnoir sur les bords duquel on étale un papier à filtrer que l'on fixe à l'aide d'un anneau métallique. La pointe du robinet s'engage dans le tube B à travers un bouchon percé. Ce tube, destiné à recueillir la liqueur éthérée sans déperdition, a été appelé *tube collecteur*. Il est en même temps mesureur, car il est gradué et se termine à sa partie inférieure par un robinet *r*, qui permet de mesurer exactement une quantité de liqueur à titrer.

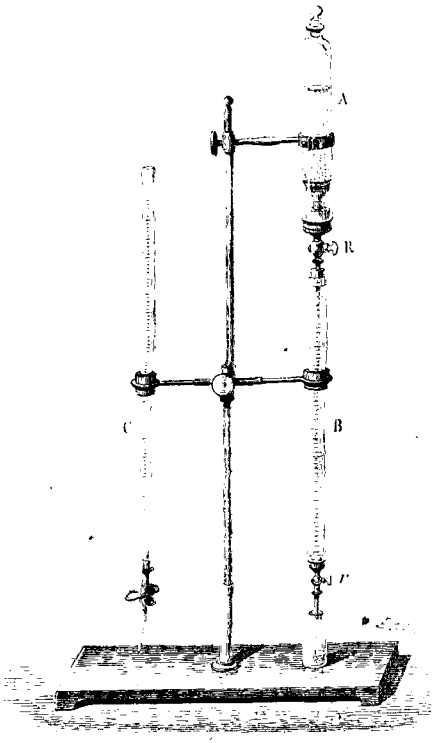


Fig. 71.

Les tubes digesteur et collecteur étant disposés comme le représente la figure, on ouvre le robinet du digesteur et l'on débouche légèrement pour donner accès à l'air. Immédiatement l'éther s'écoule dans le tube B : il est ordinairement limpide; mais s'il était trouble, il faudrait perdre les premières portions du liquide en ouvrant le robinet *r*. Les opérations précédentes donnent un liquide qui, sous un volume déterminé, 100 centimètres cubes, renferme toute la quinine contenue dans 10 grammes de quinquina;

il ne reste plus qu'à doser l'alcaloïde dans ce liquide. Il suffit, pour atteindre ce but, de faire écouler dans un petit flacon 20 centimètres du liquide éthéré, et d'ajouter dans ce flacon 10 centimètres cubes d'une eau acidulée contenant par litre $3^{gr},02$ d'acide sulfurique monohydraté. Ce liquide composé dans ces proportions contient, pour 10 centimètres cubes ($0^{gr},302$), la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour transformer en sulfate soluble toute la quinine ($0^{gr},1$) contenue dans 20 centimètres cubes d'une dissolution éthérée provenant d'un quinquina qui contiendrait 50 grammes de quinine par kilogramme.

Il faut agiter vivement le flacon pour mettre en contact le liquide acide avec la solution éthérée. Toute la quinine passe dans le liquide acide en se transformant en sulfate, ce dont on s'aperçoit aisément à la teinte opaline que prend la couche aqueuse. En même temps une certaine quantité d'acide sulfurique, proportionnelle à la quantité d'alcaloïde contenue dans les 20 centimètres cubes de dissolution, est neutralisée et disparaît. Dès lors, pour doser la quinine, il suffit de connaître la quantité d'acide sulfurique combinée, ou bien celle qui est en liberté. Dans ce but, on emploie une eau ammoniacale faible et composée de manière à saturer son volume d'acide. Cette dissolution ammoniacale est introduite dans une burette de Mohr C, divisée en 100 degrés, qui représentent 10 centimètres cubes; on la fait tomber goutte à goutte dans le flacon; elle traverse l'éther, et arrive au contact du mélange d'acide sulfurique et du sulfate de quinine : elle sature ainsi tout l'acide libre. Pour bien saisir le moment où cet acide est saturé, il faut ajouter d'avance quelques gouttes de teinture de bois de Brésil. La matière colorante, jaune tant que la liqueur est acide, vire au rouge violacé par la moindre trace d'alcali libre. Dès que la saturation est obtenue, il est facile de reconnaître, par le volume d'ammoniaque restant dans la burette, la quantité d'acide sulfurique que la quinine a saturée, et par suite la proportion de cette base contenue dans les quinquinas. Seulement il faut remarquer que 10 centimètres cubes d'acide sulfurique quinométrique contiennent $0^{gr},0302$ d'acide monohydraté, et que cette quantité est double de celle qui est nécessaire pour saturer 1 décigramme de quinine; elle correspond donc à 2 décigrammes de quinine. Ces 10 centimètres cubes sont divisés en centièmes; chaque degré ou centième représente donc 2 milligrammes de quinine. (MM. Glénard et Guilliermond.)

Toutefois il est plus convenable de préparer un acide quinométrique avec $1^{gr},507$ d'acide sulfurique monohydraté, soit $0^{gr},01507$ par décimètre cube, quantité qui sature un décigramme de quinine.

(M. Faget.)

Les quinquinas du commerce fournissent les quantités de quinine et de cinchonine indiquées ci-après :

	RICHESSE EN ALCALOÏDES.		
	Mélange.	Quinine.	Cinchonine.
Quina calisaya, *qualité supérieure*...	3,8 pour 100.	»	»
Quina calisaya, *variété Josephiana*...	3,29	»	»
Quina royal, *qualité moyenne*.....	2,5	»	»
Quina royal, *faux*.....	1,7	»	»
Quina jaune, *fibreux*.....	2,08	»	»
Quina jaune, *dur*.....	2,39	1,04	1,35
Quina rouge, *qualité supérieure*.....	4,16	2,65	1,51
Quina rouge, *grands et larges fragments*.....	3,85	»	»
Quina rouge, *faux*.....	1,25	0,52	0,73
Quina royal, *couleur de rouille*.....	»	traces	2,87
Quina Huanuco.....	»	»	2,04
— *autre échantillon*....	»	»	1,87
Quina Loxa.....	0,94	»	»
Quina Loxa, *ordinaire*.....	0,73	principalement de la cinchonine.	
Quina Huamalies.....	1,46	»	»
— *autre variété*.....	»	»	0,93
Quina Jaën.....	»	traces	0,61

(M. Riegel.)

	Sulfate de quinine.	Sulfate de cinchonine.
Quinquina calisaya (jaune).....	3 à 4 pour 100.	»
Quinquina gris de Loxa.....	»	1,2 à 1,6 pour 100.
Quinquina gris de Lima.....	»	1,1 à 1,2
Quinquina rouge vif.....	1,5 à 1,6	0,8 à 0,9
Quinquina rouge pâle.....	1,2	0,8
Quinquina Carthagène spongieux....	»	0,3 à 0,4

SOLANINE. $C^{84}H^{68}AzO^{28}$.

Cette base a été découverte en 1821, par M. Desfosses, dans la pomme de terre (*Solanum tuberosum*), particulièrement dans les germes de cette plante ; elle existe dans la douce-amère (*Solanum dulcamara*), et probablement dans d'autres solanées.

Elle se dépose d'une dissolution alcoolique en prismes quadrangulaires aplatis ; sa saveur est âcre, amère et nauséabonde. Elle agit sur l'économie animale comme tous les poisons narcotiques : 10 centigrammes de sulfate de solanine font périr un lapin avec paralysie des membres postérieurs. Sa réaction est faiblement alcaline. Elle forme, avec plusieurs acides, des sels fort solubles qui cristallisent difficilement : le sulfate, le chromate, le succinate, l'oxalate et le mucate ont été obtenus à l'état cristallin ; les alcalis et les carbonates alcalins précipitent la solanine de leurs dissolutions. La solanine peut se préparer en ajoutant de l'am-

moniaque au suc clarifié de baies de morelle ; elle se dépose sous forme de poudre grisâtre. Pour la purifier, il est nécessaire de la redissoudre dans de l'alcool bouillant et de filtrer la dissolution chaude sur du charbon : la solanine cristallise par le refroidissement.

ALCALIS DES STRYCHNÉES.

STRYCHNINE. $C^{42}H^{22}Az^2O^4$.

C^{42}.....	3150,00	.....	75,44
H^{22}.....	275,00	.....	6,58
Az^2.....	350,00	.....	8,38
O^4.....	400,00	.....	9,60
	4175,00		100,00

Historique. — La strychnine a été isolée pour la première fois, en 1818, par Pelletier et Caventou. D'après ces chimistes, la strychnine serait ordinairement combinée dans les végétaux avec un acide particulier qu'ils ont nommé *acide igasurique*, mais qui pourrait bien être l'acide lactique. On a représenté longtemps la strychnine par la formule $C^{44}H^{24}Az^2O^8$.

Propriétés. — La strychnine cristallise en octaèdres ou en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces. Sa saveur est métallique et d'une amertume insupportable. Une liqueur qui ne contient que $\frac{1}{600000}$ de strychnine possède encore une saveur caractéristique. Cette base n'est ni fusible ni volatile ; elle est à peine soluble dans l'eau ; elle exige pour se dissoudre 2500 parties d'eau bouillante et 7000 parties d'eau froide. La strychnine est peu soluble dans l'alcool et l'éther ; la dissolution alcoolique de la strychnine dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Lorsqu'on distille la strychnine en présence d'une dissolution concentrée de potasse, il se produit de la quinoléine.

On doit considérer la strychnine comme une des substances les plus vénéneuses que l'on connaisse ; elle exerce une action stimulante sur la moelle épinière et produit des attaques de tétanos. La strychnine est employée en médecine dans certains cas de paralysie.

Les sels de strychnine, qui sont plus solubles que la strychnine, sont aussi plus vénéneux.

La réaction suivante est caractéristique pour distinguer la strychnine. Cette base, arrosée avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pur, ne change pas de couleur ; mais si l'on ajoute au mélange la plus petite quantité d'acide plombique (oxyde puce de plomb), la liqueur prend aussitôt une belle couleur bleue qui passe rapidement par le violet et le rouge au jaune pur (M. Marchand). Une dissolution de strychnine dans l'acide sulfurique, à laquelle on ajoute du bichromate de

potasse, produit sur-le-champ une liqueur violette d'une teinte beaucoup plus vive qu'avec l'acide plombique. (M. Otto.)

Quand on traite la strychnine par un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique, on peut transformer cette base en un nouvel acide qui a reçu le nom d'*acide strychnique*.

L'acide strychnique présente l'aspect d'aiguilles incolores, qui sont très-solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Plusieurs strychnates ont été obtenus à l'état cristallin. (M. Rousseau.)

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution étendue de strychnine, la liqueur se trouble et dépose des flocons blancs de *strychnine trichlorée*, $C^{42}H^{19}Cl^3Az^2O^4$. (Pelletier.)

Une solution chaude de chlorhydrate de strychnine, traitée par le chlore, donne une liqueur qui, filtrée et additionnée d'ammoniaque, laisse déposer de la *strychnine chlorée*, $C^{42}H^{21}ClAz^2O^4$. (M. Laurent.)

En faisant réagir du brôme sur une dissolution concentrée de chlorhydrate de strychnine, et en versant dans la liqueur ainsi obtenue de l'ammoniaque, on produit un précipité blanc, soluble dans l'alcool, et qui se combine avec l'acide chlorhydrique : c'est la *strychnine bromée*. (M. Laurent.)

La strychnine triturée avec de l'iode se convertit en *strychnine iodée*, qui a pour formule $(C^{42}H^{22}Az^2O^4)^4I^6$. (Pelletier.)

Si l'on chauffe dans un tube fermé un mélange d'alcool, de strychnine et d'éther iodhydrique, il se forme un dépôt cristallin d'*iodhydrate d'éthylstrychnine*, $C^{46}H^{26}Az^2O^4$,HI. Ces cristaux sont anhydres, solubles dans 50 ou 60 parties d'eau bouillante et dans 170 parties d'eau à 15°; l'alcool rectifié les dissout également. Ils sont inaltérables à l'air; au-dessus de 100°, ils entrent en fusion et noircissent en abandonnant un sublimé jaune et une fumée épaisse alcaline d'une odeur repoussante. Les alcalis et l'oxyde d'argent déplacent cette base. Lorsqu'on fait digérer de l'iodhydrate d'éthylstrychnine solide avec de l'oxyde d'argent humecté, il se produit un liquide rouge pourpre qui, par l'évaporation lente, abandonne une masse cristalline rouge; cette base est imparfaitement soluble dans l'eau; sous le vide et sur l'acide sulfurique, elle cristallise dans la dissolution. La composition des cristaux s'accorde avec la formule $C^{46}H^{26}Az^2O^4$,4HO.

La dissolution d'éthylstrychnine est rouge pourpre; elle possède une saveur amère et une réaction fortement alcaline; elle précipite les sels d'alumine, de magnésie, ainsi que les diverses dissolutions métalliques.

Les sels à base d'éthylstrychnine cristallisent tous avec la plus grande facilité et se purifient aisément.

L'*amylstrychnine* est une base puissante qui, ainsi que ses sels, peut être obtenue de la même manière que l'éthylstrychnine, avec laquelle elle présente de grandes analogies. (M. How.)

La strychnine, au contact de l'éther méthyliodhydrique, donne de

l'*iodhydrate de méthylstrychnine*, composé très-soluble dans l'eau chaude. Il se décompose en présence des sels d'argent, en fixe l'acide, et donne naissance à de l'iodure d'argent; il n'est pas volatil. En contact avec de l'oxyde d'argent et un peu d'eau, il se transforme en hydrate de méthylstrychnine. On obtient ce corps plus facilement en décomposant le sulfate avec l'eau de baryte : le liquide se colore en violet; on y voit apparaître de longs cristaux jaunâtres inaltérables à l'air et contenant 16 à 17 pour 100 d'eau. Ces cristaux constituent l'hydrate de méthylstrychnine, alcaloïde très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther; cette base déplace les principaux oxydes métalliques de leurs combinaisons, se colore en brun lorsqu'on la traite par le peroxyde deplomb ou le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. En plaçant dans un verre de montre un cristal de cet alcaloïde à côté d'un fragment de bichromate de potasse et en ajoutant une goutte d'acide sulfurique, on obtient un corps brun qui, étendu d'eau, se recouvre de pellicules brillantes comme les ailes des cantharides. La méthylstrychnine ne paraît être modifiée, ni par l'acide sulfurique, ni par le mélange de cet acide avec le chlorate de potasse; cependant ce dernier mélange rougit quand on ajoute de l'eau. Un fait remarquable, c'est l'innocuité de cette base : un lapin auquel on avait administré $0^{gr},33$ de méthylstrychnine n'en ressentit aucun symptôme fâcheux, tandis que cet animal succomba cinq minutes après avoir reçu sur la langue $0^{gr},003$ de strychnine. (M. STAHLSCHMIDT.)

ÉTAT NATUREL. — La strychnine est presque toujours accompagnée d'une autre base, la *brucine*. Elle existe dans plusieurs genres de strychnées : on la trouve dans la noix vomique, la fève de Saint-Ignace, le bois de couleuvre. On a rencontré cette base dans une préparation vénéneuse qui porte le nom d'*upas tieuté*, dont se servent les Indiens de la province de Caracas pour empoisonner leurs flèches.

PRÉPARATION. — On prépare la strychnine en faisant bouillir de la noix vomique avec de l'eau acidulée; on filtre et l'on précipite la liqueur par de la chaux : le précipité est un mélange de strychnine et de brucine. On le reprend par l'alcool, qui, par une évaporation convenable, laisse cristalliser la strychnine et retient la brucine en dissolution.

Pour retirer la strychnine de la fève de Saint-Ignace, on râpe cette substance, et après l'avoir épuisée par l'éther, on la traite par l'alcool bouillant. L'extrait alcoolique, soumis à l'évaporation, laisse une substance amère qui, décomposée par la potasse, donne de la strychnine pure.

On a proposé aussi d'épuiser la noix vomique par l'alcool, d'enlever au moyen de l'acétate de plomb les matières colorantes et les substances grasses contenues dans l'extrait alcoolique, et d'ajouter dans la

liqueur filtrée de la magnésie qui précipite la strychnine et la brucine. Ces deux bases sont reprises par l'alcool, qui, soumis à l'évaporation, dépose des cristaux brillants de strychnine. (WITTSTOCK.)

SELS DE STRYCHNINE.

La strychnine peut se combiner avec les acides les plus faibles, et former des sels cristallisables doués d'une saveur très-amère.

Le chlore, une infusion de noix de galle, troublent la solution de ces sels; une dissolution de sulfocyanure de potassium y produit un précipité cristallin, si elle n'est pas trop étendue.

Chlorhydrate de strychnine. $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,HCl,3HO. — Le chlorhydrate de strychnine se présente sous la forme d'aiguilles très-déliées, groupées en mamelons. Le bichlorure de platine produit dans la dissolution de ce sel un précipité jaune clair de *chloroplatinate de strychnine*, $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,HCl,$PtCl^2$. Le chlorure de palladium y forme des flocons bruns de *chloropalladite de strychnine*, $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,HCl,PdCl.

Le bichlorure de mercure donne un précipité cristallin de *chloromercurate de strychnine*, $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,HCl,HgCl, et le chlorure d'or un précipité volumineux, jaune clair, de chloraurate de strychnine, $C^{42}H^{22}Az^2O^4$, HCl,$AuCl^3$.

Bromhydrate de strychnine. $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,HBr. — En se dissolvant dans l'acide bromhydrique, la strychnine produit un sel cristallisé, soluble dans l'eau, et qui, dans le vide, abandonne son eau de cristallisation.

Iodhydrate de strychnine. $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,HI. — L'iodhydrate de strychnine cristallise en aiguilles prismatiques peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool. On obtient ce sel en traitant la strychnine par l'acide iodhydrique étendu et bouillant et en ayant soin d'enlever immédiatement l'excès d'acide iodhydrique qui pourrait former des produits secondaires.

Fluorhydrate de strychnine. $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,4HFl,4HO. — Le fluorhydrate de strychnine se présente sous la forme de longs prismes rhomboïdaux groupés concentriquement, très-solubles dans l'eau et l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther. Ce sel perd 3 équivalents d'eau lorsqu'il est exposé au-dessus de l'acide sulfurique; à 100°, le dernier équivalent se dégage, et, à 150°, le sel se décompose. On obtient le fluorhydrate de strychnine en ajoutant de la strychnine à une dissolution bouillante d'acide fluorhydrique. Au contact de la strychnine, le fluorure de silicium est décomposé : il se produit du fluorhydrate de strychnine et un dépôt de silice. (M. ELDERHORST.)

Azotate de strychnine. $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,AzO^5,HO. — L'acide azotique dilué, saturé par de la strychnine, laisse déposer des faisceaux com-

posés d'aiguilles d'azotate de strychnine solubles dans l'eau bouillante. Ce sel, chauffé avec de l'acide azotique, jaunit et se transforme en *azotate de nitrostrychnine*. (MM. NICHOLSON et ABEL.)

Chlorate et perchlorate de strychnine. — Le *chlorate de strychnine* cristallise en prismes minces : il est obtenu en dissolvant de la strychnine dans de l'acide chlorhydrique dilué. Le *perchlorate de strychnine*, $C^{42}H^{22}Az^2O^4,ClO^7,3HO$, cristallise en petits prismes brillants, peu solubles dans l'eau froide.

Iodate et periodate de strychnine. — Lorsqu'une liqueur contenant de l'acide iodique et de la strychnine est chauffée doucement, elle prend une teinte rouge vineux ; cette dissolution, concentrée, donne de l'iodate de strychnine en longues aiguilles colorées en rose, mais que plusieurs lavages rendent incolores. Le *periodate de strychnine* cristallise en prismes à six pans terminés par une pyramide à quatre faces ; il s'obtient directement en saturant une dissolution alcoolique de strychnine.

Sulfates de strychnine. — Le *sulfate neutre*, $C^{42}H^{22}Az^2O^4,SO^3,8HO$, cristallise en petits prismes rectangulaires solubles dans l'eau froide. On l'obtient en saturant par de la strychnine de l'acide sulfurique étendu, filtrant et évaporant.

Le *sulfate acide*, $C^{42}H^{22}Az^2O^4,2SO^3,2HO$, s'obtient en ajoutant de l'acide sulfurique étendu au sel précédent ; il cristallise en longues aiguilles.

Carbonate et croconate de strychnine. — Le *carbonate de strychnine* se présente sous la forme de flocons blancs qui se précipitent quand on mélange la dissolution d'un sel de strychnine avec celle d'un carbonate alcalin. Ce précipité est soluble dans une eau saturée d'acide carbonique ; celle-ci, exposée à l'air, le laisse déposer sous forme cristalline. Le *croconate de strychnine* est un sel cristallisé, jaune.

Mellitate de strychnine. — Une dissolution alcoolique d'acide mellitique produit, dans une dissolution alcoolique de strychnine, un précipité blanc et cristallin, insoluble dans l'eau ; l'eau bouillante en dissout $\frac{1}{650}$, et le laisse, par le refroidissement, cristalliser en prismes soyeux groupés en aigrettes. Le mellitate de strychnine est décomposé à 170°. (M. KAMRODT.)

Phosphates de strychnine. — Il existe deux phosphates de strychnine : l'un, $C^{42}H^{22}Az^2O^4,PhO^5,7HO$, cristallise en longues aiguilles solubles dans cinq fois leur poids d'eau bouillante, que l'on obtient en abandonnant un mélange d'acide phosphorique et de strychnine à une température modérée ; l'autre, $(C^{42}H^{22}Az^2O^4)^2,PhO^5,21HO$, obtenu en ajoutant de la strychnine au sel précédent, se présente en tables rectangulaires, minces, irisées, peu solubles.

Cyanhydrate de strychnine. — La strychnine se dissout dans l'acide cyanhydrique; mais la liqueur, soumise à l'évaporation, laisse dégager tout l'acide cyanhydrique.

Ferrocyanates de strychnine. — Une dissolution saturée de ferrocyanure de potassium, versée dans la dissolution d'un sel de strychnine, donne naissance à un précipité formé d'aiguilles incolores, qui a pour formule $(C^{42}H^{22}Az^2O^4)^4,(HCy)^4,(CyFe)^2,16HO$. Lorsqu'on emploie des liqueurs moins concentrées, ce sel se dépose en prismes rectangulaires. Il est hygrométrique, peu soluble dans l'eau; l'alcool le dissout plus facilement. Une dissolution saturée de ce sel, soumise à l'ébullition, se colore et laisse déposer de la strychnine et des cristaux de ferricyanate de strychnine. L'acide ferrocyanhydrique donne, avec la strychnine, un sel, $C^{42}H^{22}Az^2O^4,2HCy,2FeCy,5HO$, peu soluble dans l'eau et hygrométrique.

Ferricyanate de strychnine. $(C^{42}H^{22}Az^2O^4)^3(HCy)^3,(FeCy)^3,12HO$. — Le ferricyanate de strychnine se prépare, soit en mélangeant des dissolutions de ferricyanure de potassium et d'un sel de strychnine, soit en portant à l'ébullition de la strychnine, du bleu de Prusse et de l'eau. Ce sel offre l'aspect de petits cristaux, d'une couleur dorée très-éclatante, peu solubles et hygrométriques.

Cyanomercurates de strychnine. — Le cyanure de mercure et la strychnine forment des composés qui sont représentés par les formules suivantes :

$C^{42}H^{22}Az^2O^4,HgCy$. (Gerhardt.)
$C^{42}H^{22}Az^2O^4,HCy,HgCl$. (MM. Nicholson et Abel; Kohl et Swoboda.)

On connaît également une combinaison de Cyanure de mercure, d'acide chlorhydrique et de strychnine :

$C^{42}H^{22}Az^2O^4,HCl,4HgCy$. (M. Brandis.)

Sulfocyanhydrate de strychnine. $C^{42}H^{22}Az^2O^4,HCyS^2$. — Le sulfocyanhydrate de strychnine cristallise en aiguilles anhydres, peu solubles dans l'eau. On le prépare, soit en mélangeant des dissolutions alcooliques d'acide sulfocyanhydrique et de strychnine, soit en précipitant un sel de strychnine par du sulfocyanure de potassium. (M. Dollfus.)

Chromate de strychnine. $C^{42}H^{22}Az^2O^4,CrO^3,4HO$. — Quand on verse une dissolution de chromate neutre de strychnine dans une dissolution de chlorhydrate de strychnine, il se produit un précipité brun jaunâtre, soluble dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, le laisse cristalliser en aiguilles orangées.

Oxalates de strychnine. — L'acide oxalique, neutralisé par la strychnine, donne un sel très-soluble qui a pour formule $C^{42}H^{22}Az^2O^4,C^2O^3,HO$.

En ajoutant un équivalent d'acide au sel précédent, on obtient un sel acide, $C^{42}H^{22}Az^2O^4,(C^2O^3)^2,2HO$.

Acétate de strychnine. — L'acide acétique forme, avec la strychnine, un sel très-soluble qui ne cristallise qu'en présence d'un excès d'acide.

Tartrates de strychnine. $(C^{42}H^{22}Az^2O^4)^2,(C^8H^6O^{12},6HO$. — $C^{42}H^{22}Az^2O^4$, $C^8H^6O^{12},6HO$. — L'acide tartrique se combine en différentes proportions avec la strychnine pour donner naissance à des sels bien cristallisés. Les tartrates droits et gauches présentent la même composition, mais possèdent des propriétés différentes.

Tannate de strychnine. — L'acide tannique forme, dans les sels de strychnine, un précipité blanc, peu soluble, de tannate de strychnine.

BRUCINE. $C^{46}H^{26}Az^2O^8,8HO$.

C^{46}	3450,00		70,05
H^{26}	325,60		6,59
Az^2	350,00		7,10
O^8	800,00		16,26
	4925,60		100,00

La brucine, connue également sous les noms de *canimarine* ou de *vomicine*, a été découverte, en 1819, par Pelletier et Caventou.

Pour séparer la strychnine de la brucine, on se fonde sur la solubilité de cette dernière base dans l'alcool.

La brucine cristallise en prismes droits à base rhomboïdale ; elle est plus soluble dans l'eau que la strychnine; elle se dissout dans 500 parties d'eau bouillante et 800 d'eau froide.

Elle est insoluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool. La dissolution alcoolique de la brucine dévie à gauche la lumière polarisée.

La brucine est moins vénéneuse que la strychnine; on la distingue, du reste, facilement de cette dernière base : elle est, en effet, colorée en rouge de sang par l'acide azotique. Cette liqueur rouge devient violette par l'action du chlorure d'étain. La brucine peut aussi prendre une teinte bleue sous l'influence du brôme.

L'acide azotique, agissant sur la brucine, donne naissance à de l'éther azoteux (Gerhardt). La formation de cet éther est accompagnée de celle d'une matière d'un rouge orangé, cristallisable, appelée *cacothéline*, $C^{40}H^{22}(AzO^4)^2Az^2O^{10}$. (Laurent.)

D'après M. Liebig, le liquide volatil produit par l'action de l'acide azotique sur la brucine ne serait pas de l'éther azoteux, mais de l'éther méthylazoteux; il se forme aussi dans cette réaction de l'acide oxalique.

Suivant M. Strecker, la réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{46}H^{26}Az^2O^8}_{\text{Brucine.}} + 5(AzO^5,HO) = \underbrace{C^{40}H^{22}Az^4O^{18}}_{\text{Cacothéline.}} + \underbrace{C^2H^3AzO^4}_{\substack{\text{Éther}\\ \text{méthylazoteux.}}} + \underbrace{2(C^2O^3,HO)}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{oxalique.}}}$$
$$2(AzO^2) + 4HO.$$

Ce point curieux de l'histoire des éthers et des alcalis végétaux n'est donc pas encore définitivement éclairci.

La cacothéline peut se combiner avec les oxydes : ainsi, avec la baryte elle donne une combinaison soluble, $C^{40}H^{22}(AzO^4)^2Az^2O^{10},BaO$; elle peut également former avec le bichlorure de platine une combinaison ayant pour formule $C^{40}H^{22}(AzO^4)^2Az^2O^{10},HCl,PtCl^2$. Ses combinaisons salines ne sont pas stables.

La brucine, distillée avec un mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxyde de manganèse, dégage des vapeurs inflammables, de l'acide formique et un liquide inflammable brûlant avec une flamme bleue, et qui paraît être de l'alcool méthylique. (MM. Baumert et Merck.)

En traitant une solution aqueuse de sulfate de brucine par de l'alcool bromé, et précipitant par l'ammoniaque la liqueur ainsi obtenue, il se forme un dépôt de *brucine bromée*, $C^{46}H^{25}Az^2O^8Br$. (M. Laurent.)

L'iode réagit sur la brucine, et donne naissance à deux composés iodés qui ont pour formules :

$$(C^{46}H^{26}Az^2O^8),I^6,$$
$$(C^{46}H^{26}Az^2O^8)^4,I^6. \text{ (Pelletier.)}$$

L'éther méthyliodhydrique réagit sur la brucine, et donne naissance à de l'*iodhydrate de méthylbrucine*, qui cristallise en lamelles brillantes solubles dans l'eau. Il est difficile de séparer la méthylbrucine.

Préparation. — La brucine reste dans les eaux mères de la préparation de la strychnine. Il faut les évaporer en consistance sirupeuse, et ajouter de l'acide sulfurique de manière à dépasser légèrement le point de saturation. Le mélange, abandonné à lui-même pendant quelques jours, dépose des cristaux de sulfate de brucine. Ces cristaux sont redissous dans l'eau bouillante et filtrés sur du charbon animal. La brucine est ensuite précipitée par l'ammoniaque.

SELS DE BRUCINE.

La brucine se combine avec les acides en donnant naissance à des sels cristallisables, caractérisés par la coloration rouge, qu'ils prennent au contact de l'acide azotique.

Les alcalis minéraux, la morphine et la strychnine en précipitent la brucine.

Voici la liste des principaux sels de brucine :

Chlorhydrate de brucine.....	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$,HCl.
Chloroplatinate de brucine.....	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$,HCl,$PtCl^2$.
Chloromercurate de brucine.....	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$,HCl,HgCl.
Iodhydrate de brucine.....	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$,HI,4HO,
Azotate de brucine.....	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$,AzO^5,5HO.
Sulfate de brucine.....	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$,SO^3,8HO.
Bisulfate de brucine.....	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$,$(SO^3)^2$.
Phosphate de brucine.....	$(C^{46}H^{26}Az^2O^8)$,PhO^5,3HO.
Phosphate de brucine et de soude...	$C^{46}H^{26}Az^2O^6$,NaO,PhO^5,2HO.
Cyanoferrate de brucine.....	$(C^{46}H^{26}Az^2O^8)^2(HCy)^2FeCy$.
Tartrate de brucine.....	$2(C^{46}H^{26}Az^2O^8)C^8H^4O^{10}$,12HO.
Bitartrate de brucine.....	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$,HO,$C^8H^4O^{10}$,12HO.

IGASURINE.

L'igasurine a été découverte par M. Desnoix dans la noix vomique.

Cette base cristallise en prismes incolores, d'un éclat soyeux. Elle est plus soluble dans l'eau que la strychnine et la brucine ; elle se dissout dans 200 parties d'eau froide et dans 100 parties d'eau bouillante.

L'igasurine est peu soluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool. Elle dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur, elle fond en perdant son eau de cristallisation. L'acide azotique la colore en rouge de sang. L'igasurine est presque aussi vénéneuse que la strychnine.

Les sels d'igasurine sont généralement solubles et cristallisables ; leurs dissolutions donnent des précipités abondants par les alcalis, le bicarbonate de soude, le bichlorure de platine et le tannin.

On obtient l'igasurine en évaporant les eaux mères qui proviennent de la préparation de la strychnine et de la brucine.

M. Schützenberger a fait dernièrement une étude de l'igasurine et est parvenu à en séparer les neuf alcalis suivants :

Igasurine (a). $C^{44}H^{26}Az^2O^8$,6HO. — Base très-peu soluble ; elle se présente sous la forme d'aiguilles longues et nacrées réunies en houppes.

Igasurine (b). $C^{36}H^{24}Az^2O^{14}$,6HO. — Base peu soluble ; elle cristallise en aiguilles transparentes non groupées en houppes.

Igasurine (c). $C^{36}H^{24}Az^2O^8$,6HO. — Base assez peu soluble ; elle cristallise en petites houppes aiguillées, blanches, nacrées.

Igasurine (d). $C^{34}H^{32}Az^2O^{16}$,6HO. — Base assez soluble ; elle cristallise en petites houppes nacrées.

Igasurine (e). $C^{36}H^{26}Az^2O^8$,6HO. — Base soluble ; elle est incristallisable ; mais avec le chlorure de platine et l'acide chlorhydrique elle forme un sel cristallisé.

Igasurine (f). $C^{42}H^{30}Az^2O^8$,6HO. — Base soluble ; elle cristallise en aiguilles séparées.

Igasurine (g). $C^{42}H^{28}Az^2O^{12},6HO$. — Base peu soluble ; elle cristallise en petites aiguilles.

Igasurine (h). $C^{42}H^{26}Az^2O^{12},4HO$. — Base assez soluble ; elle cristallise en houppes soyeuses.

Igasurine (i). $C^{40}H^{20}Az^2O^{14},8HO$. — Base soluble ; elle cristallise en cristaux volumineux.

Toutes ces bases ont été obtenues en traitant l'igasurine par l'eau bouillante. La séparation peut s'effectuer assez facilement en utilisant leur différence de solubilité dans l'eau chaude et le temps qu'elles mettent à cristalliser pendant le refroidissement de la liqueur. L'igasurine (f) soumise à l'action de l'azotite de potasse est modifiée ; elle se change en un alcaloïde nouveau, l'*oxy-igazurine* $C^{42}H^{30}Az^2O^{18}$, plus soluble et cristallisant en aiguilles transparentes non groupées. Ces bases ont toutes une saveur amère, forte et persistante ; elles cristallisent en aiguilles transparentes ou nacrées. Leur action sur l'économie animale est presque aussi énergique que celle de la strychnine. Elles sont solubles dans l'eau bouillante à des degrés différents, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. L'acide azotique les colore à froid en rouge comme la brucine. Elles se décomposent vers 300°, et fondent avant de se décomposer. Elles contiennent toutes de l'eau de cristallisation complétement éliminable à 100°. Elles ne fondent pas dans leur eau, mais se ramollissent seulement. Leurs sels cristallisent facilement.

On voit que toutes ces bases représentent la brucine moins du carbone et plus de l'oxygène ou de l'eau.

BASES DU PEGANUM HARMALA.

Les graines du *Peganum harmala* contiennent, suivant M. Fritzsche, deux alcalis végétaux : l'*harmaline*, qui avait été découverte dans ces graines par M. Gœbel, et l'*harmine*.

HARMALINE. $C^{26}H^{14}Az^2O^2$. — HARMINE. $C^{26}H^{12}Az^2O^2$.

A l'état de pureté, l'harmaline est incolore. Cette base cristallise en paillettes nacrées, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, très-solubles dans l'alcool bouillant.

L'harmaline, soumise à l'action de la chaleur, fond en répandant des vapeurs blanches. Sous l'influence des agents d'oxydation, elle se transforme en une base d'une belle couleur rouge pourpre, que M. Gœbel avait appelée *harmala*, et que M. Fritzsche a désignée sous le nom de *porphyrharmine*.

La phorphyrharmine se produit aussi par la réaction lente de l'alcool sur les graines du peganum.

Lorsque de l'harmaline est mise en suspension dans de l'alcool auquel on ajoute de l'acide sulfurique, puis la dissolution opérée, de l'acide azo-

lique, il se précipite le sulfate d'une base nouvelle, la *nitroharmaline* ou *chrysoharmine*, $C^{26}H^{13}(AzO^4)Az^2O^2$.

La nitroharmaline présente l'aspect d'aiguilles jaunâtres, qui sont insipides, à peu près insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant.

L'acide azotique transforme la nitroharmaline en *nitroharmine*, $C^{26}H^{11}(AzO^4)Az^2O^2$.

Cette dernière base donne avec l'iode une combinaison cristalline, la *nitroharmine iodée*, qui a la composition suivante : $C^{26}H^{11}(AzO^4)Az^2O^2,I^2$.

L'acide cyanhydrique se combine directement avec l'harmaline, et forme une base nouvelle, *l'hydrocyanharmaline*, $C^{26}H^{14}Az^2O^2,CyH$.

L'hydrocyanharmaline se prépare en dissolvant à chaud de l'harmaline dans de l'acide cyanhydrique étendu d'alcool. Elle est très-peu stable et a beaucoup de tendance à se décomposer en acide cyanhydrique et en harmaline. Cependant, à l'état cristallisé, elle ne s'altère pas au contact de l'air. (M. FRITZSCHE.)

Quand on fait dissoudre à chaud de la nitroharmine dans de l'alcool saturé d'acide cyanhydrique, la liqueur dépose par le refroidissement des aiguilles brillantes de *nitrocyanharmaline*, $C^{26}H^{13}(AzO^4)Az^2O^2,HCy$, appelée également *hydrocyanoharmaline*. (M. FRITZSCHE.)

Pour obtenir l'harmaline, on traite les graines du peganum par de l'eau salée aiguisée d'acide sulfurique ; on fait ainsi passer l'harmaline et l'harmine à l'état de chlorhydrates, qui se précipitent. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau salée, puis on le fait dissoudre dans l'eau pure. La liqueur est traitée par du charbon, qui la décolore. On obtient ainsi une solution qu'on précipite à 60° ou 80° par l'ammoniaque. Ce réactif n'est ajouté que successivement, et la différence de solubilité entre l'harmaline et l'harmine permet de séparer ces deux bases.

On purifie chacune des bases séparément en les faisant passer à l'état de chlorhydrates, en ayant soin de chasser la base en excès : la matière colorante reste avec la partie de l'alcaloïde qui n'a pas été dissoute dans l'acide chlorhydrique.

Les sels d'harmaline sont généralement solubles et cristallisables. M. Fritzsche a analysé le chlorhydrate, le chloroplatinate, le bromhydrate, le cyanhydrate le sulfate, le phosphate, le bichromate d'harmaline. L'harmaline existe dans les graines de peganum à l'état de phosphate.

Le bichromate d'harmaline, chauffé au-dessus de 120°, se change en *harmine*, $C^{26}H^{12}Az^2O^2$. Sous l'influence de la chaleur, un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'alcool, auquel on a ajouté un peu d'acide azotique, transforme directement l'harmaline en harmine.

L'harmine cristallise en aiguilles incolores ; elle est presque insoluble dans l'eau, très-peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther.

Les sels d'harmine sont incolores; leurs dissolutions paraissent bleuâtres quand elles sont étendues, et jaunes lorsqu'elles sont concentrées.

Voici les formules des principaux sels d'harmine :

Chlorhydrate d'harmine	$C^{26}H^{12}Az^2O^2,HCl,4HO$.
Chloroplatinate d'harmine....	$C^{26}H^{12}Az^2O^2,HCl,PtCl^2$.
Sulfate d'harmine.....	$C^{26}H^{12}Az^2O^2,SO^3,3HO$.
Bisulfate d'harmine.....	$C^{26}H^{12}Az^2O^2,(SO^3)^2,2HO$.
Bi-oxalate d'harmine.....	$C^{26}H^{12}Az^2O^2,(C^2O^3)^2,4HO$.

BÉBÉERINE. $C^{38}H^{21}AzO^6$.

M. Rodie a prouvé, le premier, que l'écorce de bebeeru (*Nectandra Rodiei*), arbre de la famille des laurinées, contient un principe basique dont le sulfate peut être employé contre les fièvres intermittentes. M. Maclagan a repris cette étude, et a trouvé dans cette écorce deux bases, dont l'une, la *bébéerine* ou *bébirine*, est soluble dans l'éther, et dont l'autre, la *sépirine*, est insoluble dans ce réactif.

La bébéerine est amorphe, de couleur jaune-citron. Elle présente une réaction alcaline très-prononcée.

La bébéerine, mise en ébullition avec de l'acide azotique concentré, se transforme en une matière jaune pulvérulente, et en une résine noire avec l'acide chromique.

La sépirine a l'aspect d'une masse résineuse d'un brun-rouge foncé. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est fort peu soluble dans l'eau.

On extrait ces deux alcalis de l'écorce de bebeeru par le procédé suivant. On traite, jusqu'à épuisement complet, l'écorce de bebeeru par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ; les liqueurs qui proviennent de ce traitement sont réunies, évaporées, filtrées et précipitées par de l'ammoniaque. Le précipité, formé de bébéerine, de sépirine et de tannin, est desséché, repris par de l'eau acidulée. La dissolution, préalablement décolorée par du charbon animal, est de nouveau décomposée par l'ammoniaque.

Le précipité qui se forme est à peu près incolore; on le soumet à l'action de l'éther qui s'empare de la bébéerine et laisse la sépirine intacte. (MM. Maclagan et Tilley.)

La bébéerine n'est pas encore parfaitement pure. Il est nécessaire de la redissoudre dans de l'acide acétique et d'ajouter de l'acétate de plomb à la liqueur filtrée que l'on précipite ensuite par de la potasse caustique. Le précipité est lavé, puis mis en dissolution dans l'éther qui, par l'évaporation, abandonne un liquide d'un jaune clair, que l'on reprend par de l'alcool absolu. Cette dissolution, versée goutte à goutte dans l'eau, laisse déposer la bébéerine sous forme de flocons. (M. Planta.)

Les sels de bébéerine ont une saveur amère.

Le *chlorhydrate de bébéerine* est très-soluble dans l'eau. La potasse,

l'ammoniaque, ainsi que les carbonates de ces bases, précipitent la bébéerine de sa dissolution à l'état de flocons blancs mucilagineux, peu solubles dans un excès de réactif. Le bicarbonate de potasse et le phosphate de soude y forment des précipités blancs, et l'acide picrique un précipité jaune foncé. L'acide iodique colore la dissolution de chlorhydrate de bébéerine d'abord en rouge clair, puis en rouge brun, enfin en rouge très-foncé.

Le *chloromercurate* se forme lorsque l'on mélange des dissolutions de chlorhydrate de bébéerine et de bichlorure de mercure; la précipitation du chloromercurate de bébéerine est facilitée par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ou de chlorhydrate d'ammoniaque, mais un excès d'un de ces deux corps redissout le sel formé.

Le *chloroplatinate de bébéerine* est un sel orangé pâle, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique.

Le *chloraurate* est un sel rouge, le sulfocyanhydrate un sel blanc, et le picrate un sel jaune ; tous trois obtenus par précipitation et insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les sels de sépirine sont incristallisables ; ils se présentent sous la forme d'une masse amorphe brun-olive.

BERBÉRINE. $C^{42}H^{18}AzO^{9}$.

Cette base a été découverte par MM. Buchner et Herberger. M. Fleitmann a constaté le premier ses propriétés alcalines. Elle constitue la matière colorante de l'épine-vinette; on la rencontre également dans la racine de colombo (*Cocculus palmatus*). M. Fleitmann admet la formule $C^{42}H^{18}AzO^{9}$, et Gerhardt, $C^{42}H^{19}AzO^{10}$.

La berbérine, déposée de sa dissolution aqueuse, présente l'aspect d'aiguilles jaunes déliées. Elle fond à 120° et ne ramène pas au bleu le papier de tournesol rougi par les acides; chauffée à 200°, elle dégage des vapeurs jaunes et odorantes qui, refroidies, donnent un corps jaune insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il reste dans la cornue un abondant dépôt de charbon. La berbérine exige 300 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire ; elle se dissout mieux dans l'eau bouillante; il en est de même pour l'alcool : celui-ci dissout facilement la berbérine à la température de l'ébullition, tandis qu'à froid, cet alcaloïde y est à peine soluble, ainsi que dans les huiles fixes et volatiles; elle est complétement insoluble dans l'éther. La berbérine est soluble dans l'ammoniaque qui la colore en rouge brun; laissée en ébullition avec de la potasse, elle se transforme en une matière résineuse peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. La berbérine distillée avec de l'hydrate de chaux ou de l'oxyde de plomb donne de la quinoléine.

(M. Bœdeker.)

On extrait la berbérine de l'épine-vinette en traitant cette racine par l'eau bouillante, évaporant le produit à consistance d'extrait et traitant le

résidu par de l'alcool à 80°; on filtre et l'on soumet à la distillation pour enlever l'alcool. La liqueur qui reste dans le vase distillatoire est abandonnée au repos dans un lieu frais. Au bout de quelque temps il s'y dépose des cristaux jaunes de berbérine que l'on purifie par des cristallisations successives. La racine d'épine-vinette renferme 1/3 pour 100 de berbérine.

On retire la berbérine du colombo en traitant l'extrait alcoolique de cette racine par de l'eau de chaux; on filtre la liqueur que l'on sature par de l'acide chlorhydrique et que l'on filtre de nouveau; puis on ajoute à ce liquide un léger excès d'acide chlorhydrique et on le laisse reposer: au bout de quelques jours, on trouve de petits cristaux de chlorhydrate de berbérine que l'on purifie en les dissolvant dans l'alcool et précipitant par l'éther. (M. Boedeker.)

SELS DE BERBÉRINE.

Les sels de berbérine sont jaunes, cristallisables et inaltérables au contact de l'air.

Presque tous les sels de berbérine, à l'exception du chlorhydrate, sont peu solubles dans l'eau; aussi il est facile de les préparer en précipitant un sel de potasse par le chlorhydrate de berbérine.

Le *chlorhydrate de berbérine* cristallise en aiguilles jaunes, déliées, contenant 4 équivalents d'eau de cristallisation qu'elles perdent à une température de 100°. Le sulfhydrate d'ammoniaque saturé de soufre produit, dans une dissolution de chlorhydrate de berbérine, un précipité brun-rouge, fétide, légèrement soluble dans l'eau et dont la dissolution précipite en rouge les sels de plomb.

Le *chloroplatinate de berbérine* est un sel jaune, peu soluble. Le *chlorate de berbérine* se précipite sous la forme d'une poudre jaune, très-légère, lorsque l'on mélange du chlorhydrate de berbérine avec une dissolution de chlorate de potasse; on peut le purifier par des cristallisations réitérées dans l'alcool. L'*azotate de berbérine* est un sel jaune cristallisé, peu soluble dans l'eau froide. Le *bisulfate de berbérine* se présente sous la forme de petits cristaux jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, qui se déposent lorsque l'on verse de l'acide sulfurique dans une dissolution étendue de chlorhydrate de berbérine.

Le *bichromate de berbérine* est un sel jaune qui se précipite lorsque l'on mélange des dissolutions de bichromate de potasse et de chlorhydrate de berbérine. Ce sel est soluble dans l'acide sulfurique. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose instantanément en donnant naissance à un corps jaune analogue à celui qui se forme pendant la décomposition de la berbérine à 200°, et devient électrique par le frottement.

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS LIQUIDES ET VOLATILS.

CONINE. $C^{16}H^{15}Az$.

C^{16}.....	1200,00	.....	76,80
H^{15}.....	187,50	.....	12,00
Az.....	175,00	.....	11,20
	1562,50		100,00

La conine, désignée également sous les noms de *conicine* ou de *cicutine*, a été découverte par Giesecke et étudiée plus tard par M. Geiger, par M. Ortigosa et par MM. Kékulé et Planta. Cette basé se trouve dans toutes les parties de la ciguë. On peut l'extraire des semences, des feuilles et des tiges de cette plante ; il est à remarquer toutefois que la ciguë desséchée ne donne pas de conine.

La conine est incolore, oléagineuse, plus légère que l'eau; sa densité est de 0,878 ; elle a une odeur pénétrante et désagréable; elle bout, suivant M. Ortigosa, à 212° lorsqu'elle est pure, et à 150° d'après M. Geiger. Elle se résinifie lorsqu'on l'expose au contact de l'air ; elle est peu soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

La conine est très-vénéneuse; elle agit instantanément sur l'économie animale.

Le chlore et le brôme attaquent la conine et donnent naissance à des composés cristallisables.

Sous l'influence du gaz acide chlorhydrique, la conine prend une teinte d'un beau rouge pourpre, qui passe lentement au bleu indigo.

La conine précipite les sels de peroxyde de fer, de protoxyde d'étain et de mercure, l'azotate d'argent et le sulfate de cuivre, et peut même chasser l'ammoniaque de ses combinaisons. Elle forme avec le sulfate d'alumine un sel double cristallisé en octaèdres.

L'éther iodhydrique réagit sur la conine et produit un *iodhydrate d'éthylconine*, qui, traité par la potasse, donne l'*éthylconine*, $C^{16}H^{14},C^4H^5,Az$.

On connaît également la *méthylconine*, $C^{16}H^{14},C^2H^3,Az$, l'*oxyde d'éthylméthylconylammonium hydraté*, $C^{16}H^{14},C^4H^5,C^2H^3,AzO,HO$, et l'*oxyde hydraté de diéthylconylammonium*, $C^{16}H^{14},C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$.

(MM. Kékulé et Planta.)

La conine, mise en contact avec l'éther cyanique, se transforme en une urée composée. (M. Wurtz.)

Sous l'influence des réactifs oxydants, tels que l'acide azotique concentré ou un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la conine donne de l'acide butyrique :

$$C^{16}H^{15}Az + 4HO + 4O = 2C^8H^8O^4 + AzH^3.$$

(M. Blyth.)

Cette réaction a fait penser que la conine était de l'ammoniaque dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 2 équivalents de butyryle C^8H^7. La constitution de cette base s'exprimerait par conséquent par la formule :

$$C^{16}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^8H^7 \\ C^8H^7 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

(M. Wagner.)

La conine se prépare ordinairement en distillant les semences de ciguë avec de la potasse; la liqueur qui passe à la distillation contient un mélange de conine et d'ammoniaque; on la sature par l'acide sulfurique et l'on traite le sel par l'alcool froid, qui ne dissout que le sulfate de conine; on décompose ce sulfate par la potasse, qui détermine la séparation de la conine : on peut alors distiller la liqueur ou la traiter par l'éther, qui dissout cette base.

Les sels de conine sont âcres, incristallisables et vénéneux. On devrait les employer en pharmacie pour remplacer les extraits de ciguë, qui s'altèrent avec tant de facilité.

Le *chlorhydrate de conine* cristallise en lames incolores, transparentes et déliquescentes. La dissolution de ce sel, évaporée au contact de l'air, se colore en rouge, puis en indigo foncé.

Le *sulfate de conine* est incristallisable; soumis à l'évaporation, il prend une teinte brune et dégage une odeur d'acide butyrique.

L'*azotate* et l'*acétate de conine* sont incristallisables.

Le *tartrate de conine* se présente sous la forme d'une masse brune, granulée.

Le *chloromercurate de conine* est un précipité jaune, insoluble dans l'eau et l'éther, légèrement soluble dans l'alcool, et que l'on obtient en versant une dissolution de bichlorure de mercure dans une dissolution de conine.

Le *chloroplatinate de conine* est un sel cristallisé sous la forme de prismes quadrangulaires; il est peu soluble à froid dans l'éther, l'alcool et l'eau; l'alcool bouillant le dissout avec facilité et le laisse cristalliser par le refroidissement. Il ne se décompose pas à la température d'un bain-marie; mais exposé à une chaleur dépassant légèrement 100°, il dégage de la conine. Ce sel, chauffé dans une cornue avec du bichlorure de platine, donne naissance à de l'acide carbonique et à un liquide oléagineux, possédant l'odeur de l'acide butyrique, qui se prend en masse par le refroidissement; dans cette réaction, le platine se trouve réduit à l'état métallique. Le résidu que contient la cornue, évaporé à siccité et repris par l'eau bouillante, donne une liqueur qui abandonne des cristaux octaédriques de chloroplatinate d'ammoniaque et du chloroplatinite d'ammoniaque cristallisé en prismes purpurins. On trouve en outre un corps non étudié qui se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses.

(M. Blyth.)

Action du chlore et du brôme sur la conine.

Le chlore gazeux réagit sur la conine en dégageant d'abondantes vapeurs blanches douées d'une odeur rappelant celle des citrons. Si la conine est placée dans un vase refroidi, on trouve, après la réaction, une substance blanche cristallisée, volatile, que l'eau, l'alcool et l'éther dissolvent avec la plus grande facilité.

Un mélange de conine et de brôme, abandonné dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfuriqué, se transforme en une masse noire. Ce produit brut, repris par l'eau, donne une liqueur qui, filtrée sur le charbon animal et soumise à l'évaporation, dépose des cristaux prismatiques, incolores, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool, et que l'éther dissout plus difficilement. Ces cristaux fondent au-dessus de 100° en dégageant des vapeurs de conine. La conine pure (celle qui bout entre 170° et 175°) cristallise subitement en présence du brôme.

(M. Blyth.)

MÉTHYLCONINE. $C^{18}H^{17}Az = C^2H^3,C^{16}H^{14},Az.$

La méthylconine est une huile incolore, dont l'odeur rappelle celle de la conine ; elle possède une densité inférieure à celle de l'eau et se dissout difficilement dans ce véhicule, auquel elle donne toutefois une réaction alcaline. Cet alcali prend naissance lorsque l'on soumet l'hydrate d'éthylméthylconine ($C^2H^3,C^4H^5,C^{16}H^{15},Az,O,HO$) à l'action de la chaleur; il se trouve tout formé dans la conine du commerce.

L'éther iodhydrique, en réagissant sur la méthylconine, donne de l'*éthylméthylconine*. Cet alcali se produit toutes les fois que l'on traite la conine du commerce par de l'éther iodhydrique ; il se forme en même temps de l'iodhydrate d'éthylconine et de l'iodhydrate d'éthylméthylconine. La réaction se fait à froid ; en reprenant le produit par l'eau et neutralisant par la potasse, on obtient une huile brune qui, par le repos, se sépare en deux parties : une liquide qui constitue l'éthylconine, et une couche inférieure d'iodhydrate d'éthylméthylconine, qui se convertit bientôt en beaux cristaux aiguillés, qui peuvent être purifiés par un lavage à l'éther alcoolisé.

C'est en traitant la dissolution d'iodhydrate d'éthylméthylconine par l'oxyde d'argent récemment préparé, que l'on obtient l'hydrate d'éthylméthylconine. La dissolution d'éthylméthylconine est incolore, inodore, amère et fortement alcaline. Lorsqu'elle est portée à l'ébullition, elle absorbe rapidement l'acide carbonique. Cette dissolution concentrée cautérise la peau comme le ferait l'hydrate de potasse.

L'hydrate d'éthylméthylconine, soumis à la distillation, se dédouble en eau, en méthylconine et en gaz oléfiant :

$$\underbrace{C^2H^3,C^4H^5,C^{16}H^{14},AzO,HO}_{\text{Hydrate d'éthylméthylconine.}} = 2HO + \underbrace{C^2H^3,C^{16}H^{14},Az}_{\text{Méthylconine.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Gaz oléfiant.}}.$$

Il a été dit plus haut que la préparation de la méthylconine est basée sur cette réaction. L'hydrate d'éthylméthylconine, chauffé avec de l'éther iodhydrique dans un tube fermé, régénère de l'alcool et de l'iodhydrate de méthylconine.

Le chlorure, l'azotate, le sulfate, le carbonate, l'oxalate et l'acétate d'éthylméthylconine sont des sels cristallisables, mais, pour la plupart, très-déliquescents.

Le *chloroplatinate d'éthylméthylconine*, $C^2H^3,C^4H^5,C^{16}H^{14},AzCl,PtCl^2$, se présente sous la forme d'octaèdres jaunes, que l'on prépare en précipitant, par le chlorure de platine, une dissolution chlorhydrique d'éthylméthylconine. Ce sel est insoluble dans l'alcool et l'éther ; il se dissout assez facilement dans l'eau bouillante.

Le *chloraurate*, $C^2H^3,C^4H^5,C^{16}H^{14}AzCl,AuCl^3$, est un précipité jaune que l'on obtient en ajoutant une dissolution de chlorure d'or à la dissolution de l'éthylméthylconine dans l'acide chlorhydrique. Ce sel prend promptement un aspect cristallin, et même s'il a été préparé chaud, il se dépose en aiguilles très-fines.

Le *chloromercurate*, $C^2H^3,C^4H^5,C^{16}H^{14},Az,Cl,6HgCl$, est cristallin, blanc, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Une dissolution de ce sel, portée à l'ébullition, laisse déposer, par le refroidissement, un sel de la formule $C^2H^3,C^4H^5,C^{16}H^{14},Az,Cl,5HgCl$. (MM. Kékulé et Planta.)

ÉTHYLCONINE. $C^{20}H^{19}Az = C^4H^5,C^{16}H^{14},Az$. — DIÉTHYLCONINE.

L'éthylconine est un liquide de consistance oléagineuse, très-réfringent, moins dense que l'eau, doué d'une odeur de conine. Cette base se dissout difficilement dans l'eau, mais les acides la dissolvent aisément avec dégagement de chaleur. Chauffée avec de l'éther iodhydrique, l'éthylconine donne de la diéthylconine.

L'éthylconine est obtenue en chauffant pendant une demi-heure, dans un tube fermé à la lampe, un mélange de coniné et d'éther iodhydrique. Le produit brut de cette réaction est dissous dans l'eau ; on enlève l'excès d'éther iodhydrique par décantation ; on chauffe légèrement la liqueur, et enfin on la soumet à la distillation après avoir eu soin de la dessécher sur de la potasse et du chlorure de calcium.

Le *chlorhydrate d'éthylconine* est le sel déliquescent qui se forme lorsque l'éthylconine est mise dans le vide en présence de l'acide chlorhydrique concentré.

Le *chloroplatinate d'éthylconine* est un sel pulvérulent, cristallin, légèrement soluble dans l'eau et l'alcool. On ne l'obtient pas par le mélange direct des deux solutions alcooliques de chlorure de platine et d'éthylconine ; il faut ajouter à ces dissolutions de l'éther pour déterminer le précipité, ou abandonner le mélange dans le vide en présence de l'acide sulfurique.

Le *chloraurate d'éthylconine* prend naissance lorsque l'on verse une

dissolution de chlorure d'or dans une dissolution d'éthylconine dans l'acide chlorhydrique; il se forme une huile rougeâtre, qui bientôt se prend en une masse cristalline : ce sel est soluble dans l'eau qui le laisse déposer d'une solution bouillante et étendue, en beaux cristaux jaunes.

Le *chloromercurate d'éthylconine* est un précipité blanc, qui se forme lorsque l'on mélange des dissolutions de bichlorure de mercure et d'éthylconine. Ce composé se dépose d'une dissolution étendue et bouillante, sous la forme de tables rhomboïdales.

Nous venons de voir que l'éthylconine traitée par l'éther iodhydrique se transforme en iodhydrate d'éthylconine, composé cristallin dont la solution traitée par l'oxyde d'argent donne une liqueur alcaline, amère et incolore, qui renferme de l'*hydrate de diéthylconine*.

Le *chloroplatinate de diéthylconine* est un sel cristallin que l'on obtient en évaporant au bain-marie des dissolutions alcooliques de bichlorure de platine et de diéthylconine.

Le *chloromercurate de diéthylconine* se précipite sous la forme de flocons lorsque l'on ajoute une dissolution de bichlorure de mercure à une dissolution de diéthylconine dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité se dissout à l'aide de la chaleur par le refroidissement de la liqueur, il se dépose en petits cristaux.

TABAC.

Plusieurs motifs nous engagent à entrer, au sujet du tabac, dans des détails assez étendus. Le tabac constitue, pour la France, un produit de 12 millions de kilogrammes environ; sa fabrication occupe sept mille ouvriers, et rapporte à l'État près de 130 millions; elle est d'ailleurs généralement peu connue : ce n'est pas que la régie fasse un secret de ses procédés, mais des raisons d'économie bien entendue l'ont portée à substituer un petit nombre de vastes établissements aux nombreuses manufactures existant avant le monopole. Au point de vue chimique, enfin, le tabac est une des plantes les plus intéressantes; on y trouve une énorme proportion de cendres, une base organique dont la quantité s'élève quelquefois à 8 pour 100, des acides organiques en forte proportion, beaucoup de matières végéto-animales; le tabac offre d'ailleurs pendant sa fabrication un phénomène de fermentation des plus remarquables.

Le tabac touche donc également à l'agriculture, à la chimie et à l'industrie.

Nous dirons d'abord quelques mots de la culture du tabac; nous donnerons ensuite l'analyse des travaux de chimie dont le tabac a été l'objet, et nous terminerons par quelques notions sur sa fabrication.

CULTURE DU TABAC.

Le tabac (*Nicotiana tabacum*) (*fig.* 71) est une plante annuelle de la famille des solanées, dont on distingue deux espèces : la *nicotiane tabac*, dont la tige droite et velue s'élève jusqu'à $1^m,60$ environ, et le *tabac rustique*, qui ne s'élève qu'à la hauteur de 6 décimètres à 1 mètre.

Fig. 71.

Ces deux plantes ont été importées d'Amérique. La première espèce fut envoyée à Charles-Quint, en 1518, par Cortez, qui la vit employer, pour la première fois, comme un objet de luxe, par un cacique de l'île de Tabasco, dans le golfe du Mexique. Le cardinal Santa-Croce, légat à Lisbonne, la fit connaître à Rome, où elle ne tarda pas à être prohibée comme nuisible à la santé. En 1560, Nicot, ambassadeur français en Portugal, en envoya des graines en France, et en présenta une plante, l'année suivante, à Catherine de Médicis, qui en devint tellement enthousiaste, qu'elle la proposa comme remède à tous les maux. Ce furent les sauvages de l'Amérique qui enseignèrent aux Européens à fumer et à mâcher ou chiquer le tabac; mais l'usage de priser la poudre de cette plante vient de l'Europe occidentale.

La culture du tabac est répandue dans un grand nombre de pays à climat tempéré ou chaud : la France, la Hollande, la Hongrie, la Suisse, la Turquie, l'Égypte, l'Asie Mineure, la Chine, l'Amérique du Nord, l'Amérique du Sud, en produisent des qualités extrêmement variées. Le tabac demande, sans doute à cause de la forte proportion de ses cendres, des terrains riches ou fortement engraissés. Aussi sa culture a-t-elle admirablement réussi dans l'Amérique du Nord, qui offre, le long de ses rivières, des terrains formés de dépôts récents d'alluvions entraînées par les eaux pluviales, très-riches en potasse, et, sur les versants de ses montagnes, des terrains calcaires très-propices à la culture des tabacs légers du Maryland.

Les soins agricoles dont nous avons à parler, quoique variant d'un pays à un autre, ont cependant assez de similitude entre eux pour qu'il nous suffise d'indiquer ceux qu'on observe aux États-Unis, pays de la plus grande production.

Le tabac est une plante annuelle, semée en couche, et transplantée dans les plantations quand elle a acquis un développement suffisant. Les semailles s'exécutent à la fin de mars. Quand la terre est vierge, on choisit une exposition au sud, où elle soit un peu légère ; on brûle les broussailles de manière à obtenir un cercle de 10 mètres de rayon, au centre duquel on établit la couche, après avoir pulvérisé la terre, à une profondeur de 8 centimètres. On sème le contenu d'une cuiller à café pour 13 mètres carrés, puis on couvre la couche de broussailles qu'on enlève après les gelées. Au bout de deux mois, les plants sont assez forts pour être transplantés. Le sol de la plantation est en général ondulé, exposé au sud-est; dans les terrains vierges, on se contente de l'assortir avant de planter. Cela suffit pendant les quatre premières récoltes, après lesquelles le labour doit être plus profond, la division du terrain plus parfaite : les terres cultivées depuis longtemps doivent subir deux labours de mars à avril.

La plantation est simple ou double entre deux gros sillons. Les cultivateurs soigneux préfèrent diviser leur terrain par des sillons perpendiculaires et obtenir ainsi des pyramides de 70 à 110 centimètres de base, au sommet de chacune desquelles se trouve un plant : les tabacs seront d'autant plus forts et corsés que les plants auront été plus distancés. La plantation exige des soins continus; il faut donner de l'air avec la charrue, puis avec le scarificateur : le dernier labour ne se fait que pendant la chaleur du jour. Pendant leur croissance, les plants sont sensibles à plusieurs accidents qui rendent la culture du tabac une des plus difficiles. Les vents, le froid, les brouillards, les ardeurs du soleil les affectent également; ils peuvent encore être détruits par une sorte de chenille qui atteint, au bout de deux semaines, la grosseur de l'index.

Six semaines avant la récolte, on *pare* et l'on *écime*, c'est-à-dire on arrache les feuilles à 15 ou 20 centimètres du sol, et l'on coupe la tige à la hauteur de 65 à 90 centimètres, de manière à laisser huit, dix, quinze ou vingt feuilles seulement, dont les quatre premières sont les plus belles. Plus l'écimage est retardé, plus le tabac est léger; après l'écimage, on ébourgeonne deux fois.

Le moment de la récolte est venu, quand les feuilles se couvrent de taches jaunes, s'affaissent et laissent suinter la gomme. On choisit pour faire la récolte un jour où la terre n'est point humide, et où le soleil n'est pas trop ardent. On coupe soit les tiges, soit les feuilles seulement ; on les laisse au soleil assez de temps pour les faner, mais pas assez pour qu'elles s'échauffent; puis on les soustrait aux rayons solaires en les réunissant en tas, la pointe en dedans. C'est en cet état qu'on les transporte sous des hangars ouverts, où se fait l'*étendage*. Le tabac est enfour-

ché de différentes façons sur des perches ou des baguettes, et exposé à l'air durant deux jours au moins; après ce temps il entre aux séchoirs, qui sont de grandes chambres construites avec des planches, de 9 mètres de long sur 5 de large, contenant six foyers espacés d'un demi-mètre, dans lesquels on entretient une température progressive durant cinquante-cinq heures au maximum. Pour les tabacs supérieurs, on emploie de préférence des séchoirs à air libre.

Les feuilles demeurent suspendues dans les séchoirs jusqu'en février. A cette époque, on opère le dépouillement des tiges et le triage; puis on réunit les feuilles en *manoques* de 10 à 12, et l'on en forme des masses recouvertes de planches légèrement pressées. En cet état, elles se conservent assez bien. Si elles viennent à s'échauffer, on arrête la *suée* en leur donnant de l'air par le *battage*, opération qui consiste à battre les manoques les unes contre les autres.

L'*emboucautage*, ou mise en *boucauts*, s'exécute à des époques indéterminées, au moyen de presses grossières.

Le rendement varie suivant le mode de culture que l'on a adopté. Dans le Midi, où l'on ne plante par hectare que 10,000 pieds portant chacun 9 feuilles, le produit s'élève, au plus, à 600 kilogrammes de tabac sec par hectare; tandis que dans le Nord, où l'on plante, à l'hectare, 40,000 pieds portant chacun 8 feuilles, le produit s'élève à 1800 kilogrammes. On peut donc admettre, en France, un produit moyen d'environ 1200 kilogrammes par hectare. On récolte, en outre, le même poids de tiges qui peuvent servir de combustible si on les laisse sécher au soleil sur pied, ou bien servir d'engrais, lorsqu'on les coupe avant de récolter les feuilles.

Nous donnerons ici quelques indications sur les caractères physiques des tabacs employés par la régie. Les tabacs sont classés en quatre séries : les tabacs exotiques, les tabacs du Levant, les tabacs d'Europe et les tabacs indigènes.

Parmi les tabacs exotiques, il faut citer ceux d'Amérique. Le *virginie*, gras, corsé, très-aromatique, est précieux pour la fabrication de la poudre. Le *kentucky*, moins gras, moins fort, d'un grand feuillage; sa nature le rend propre à des fabrications fort différentes. Le *maryland* est léger, odorant, à grandes feuilles; il est exclusivement employé pour la fabrication des tabacs à fumer; le *havane* est sans égal pour les cigares; le *java* est également consacré à la confection des cigares : il est d'une odeur qui rappelle le poivre; le *chine* est un tabac très-fin, très-léger, mais de goût fort médiocre, à en juger du moins par les feuilles que reçoit la régie.

Les tabacs du Levant rendent peu de services; leur emploi est très-restreint; ils ont un petit feuillage. Ils sont légers, possèdent un goût fade et une odeur de miel.

Sous le nom de tabacs d'Europe, on comprend le *tabac de Hollande* (*amersfort*), qui est excellent pour la poudre, à laquelle il donne beaucoup de force. On l'emploie surtout pour la fabrication de la poudre

étrangère, pour corriger le goût du virginie, qui est un peu trop fade. Les tabacs de Hongrie sont de deux espèces : le *debreczin*, employé pour cigares, et le *sheghedin*, doué d'une odeur de morue. Ce dernier est peu utile, il n'entre que dans la composition du tabac à fumer.

Les tabacs indigènes sont : le *lot*, qui est fort, corsé, à feuillage assez grand, doué d'une odeur de cacao ; il rend de très-bons services dans la fabrication de la poudre, à laquelle il donne beaucoup de montant.

Le *lot-et-garonne*, qui est du même genre que le lot, mais moins estimé.

Le *nord*, qui est fort et corsé, offrant des feuilles longues et étroites. Ce tabac est très-ammoniacal ; c'est un des bons tabacs pour la poudre.

Le *pas-de-calais* ressemble aux tabacs précédents, mais il est moins fort, ce qui permet de le ranger parmi les tabacs à fumer.

L'*alsace*, tabac léger, à feuilles larges, à tissu fin.

Enfin l'*ille-et-vilaine*, tabac à grosses côtes, d'un tissu épais et spongieux, moisissant facilement ; il rend peu de services.

Depuis deux ans, la culture du tabac a été autorisée dans les départements du Haut-Rhin, de la Meurthe, de la Moselle, de la Haute-Saône et de la Dordogne. L'accroissement rapide qu'a prise la consommation des tabacs à fumer, dans ces derniers temps, a nécessité l'extension de la culture indigène, dans les sols capables de produire des tabacs légers, propres à la fabrication du scaferlati et des cigares.

EXAMEN CHIMIQUE DU TABAC.

Vauquelin est le premier chimiste qui ait examiné le tabac avec soin. Il opérait sur des feuilles vertes, les pilait dans un mortier, recueillait le suc exprimé à travers une toile fine, et le filtrait pour en séparer les matières vertes en suspension.

Ce suc était acide. Soumis à l'ébullition, il donnait un abondant précipité d'albumine. Traité ensuite par l'acétate neutre de plomb, il fournissait un volumineux précipité soluble dans l'acide acétique, ce qui fit soupçonner à Vauquelin l'existence de l'acide malique dans le tabac. En effet, en traitant par l'hydrogène sulfuré le précipité filtré et lavé, concentrant la liqueur et reprenant par l'alcool, il obtint, d'une part un dépôt de malate de chaux, de l'autre une dissolution d'un acide qui, purifié, offrait les caractères alors connus de l'acide malique.

Vauquelin constata, en outre, l'existence d'un principe âcre, dont l'odeur excitait la toux et le larmoiement, et se répandait lorsqu'il chauffait de l'extrait de tabac très-concentré. Il vit que la présence de l'ammoniaque augmentait cette odeur, tandis que celle des acides la rendait presque nulle.

Depuis Vauquelin, on a peu étudié le tabac vert, mais on l'a examiné tel qu'il est livré à la régie, c'est-à-dire mûr et à peu près desséché.

Le tabac donne à la distillation de l'acide butyrique, du butyrate

d'ammoniaque et des huiles particulières que les alcalis transforment en acide butyrique et en plusieurs autres huiles d'ailleurs mal connues. (M. Zeise.)

Les travaux qui ont fait connaître la nature des diverses substances contenues dans le tabac ont été exécutés en grande partie au laboratoire de la manufacture de Paris, où les expériences se continuent encore.

De l'ensemble de ces recherches, on doit conclure que le tabac renferme les corps suivants :

Bases minérales.	Potasse.
	Chaux.
	Magnésie.
	Oxydes de fer et de manganèse.
	Ammoniaque.
Acides minéraux.	Acide azotique.
	Acide chlorhydrique.
	Acide sulfurique.
	Acide phosphorique.
Autres corps minéraux.	Silice.
	Sable.
Base organique.	Nicotine.
Acides organiques.	Acide malique.
	Acide citrique.
	Acide acétique.
	Acide oxalique.
	Acide pectique.
	Acide ulmique ?
Autres corps organiques.	Résine jaune.
	Résine verte.
	Cire ou graisse.
	Matières azotées.
	Matières cellulosiques.

Selon MM. Posselt et Reimann, les feuilles de tabac, à l'état normal, soumises à l'analyse, renferment :

Eau	88,080
Fibre ligneuse	4,969
Matière extractive faiblement amère	2,840
Gomme mélangée à du malate de chaux	1,140
Substance analogue au gluten	1,048
Résine verte	0,261
Albumine végétale	0,260
Nicotine	0,060
Matière grasse volatile (*nicotianine*)	0,010
Acide malique	0,510
Malate d'ammoniaque	0,120
Sulfate de potasse	0,048
Chlorure de potassium	0,063
Azotate et malate de potasse	0,095
Phosphate de chaux	0,242
Silice	6,088
	100,000

Les feuilles sèches renferment 5 à 6 pour 100 d'azote, et en moyenne 23 pour 100 de cendres, tandis que les nervures ou côtes en contiennent seulement 22, les tiges 10 et les racines 7 pour 100.

Les cendres de tabac de Hongrie offrent généralement la composition suivante :

Potasse	17,52
Soude	0,25
Chaux	38,40
Magnésie	12,08
Chlorure de sodium	5,16
Chlorure de potassium	3,11
Phosphate de fer	6,42
Phosphate de chaux	0,59
Sulfate de chaux	6,96
Silice	9,81
	100,00

(MM. Will et Fresenius.)

Un échantillon de tabac turc, tel qu'on le trouve dans le commerce, renfermait 12,5 pour 100 d'eau et 21,48 pour 100 de cendres, dont voici la composition :

Acide silicique	19,01
Acide carbonique	22,06
Chlore	0,60
Acide sulfurique	5,04
Acide phosphorique	3,01
Alumine	1,04
Sesquioxyde de fer	1,02
Oxyde de manganèse	0,06
Chaux	40,41
Magnésie	4,04
Potasse	0,30
Soude	0,80
	97,39

(M. Kappel.)

L'iode s'est rencontré accidentellement dans le tabac, mais ce métalloïde n'influe en rien sur sa qualité. Il ne paraît provenir, quand il s'y trouve, que de la grande quantité de sel marin contenue dans le terrain où la plante a été cultivée et dans lequel l'iode semblerait devoir exister à l'état d'iodure de sodium et de potassium associé au chlorure de sodium. (M. Casaseca.)

Nous donnerons ici le résumé des études qui ont été faites sur quelques-unes des substances que nous venons de citer.

NICOTINE. $C^{20}H^{14}Az^2$.

C^{20}	1500,00		74,07
H^{14}	175,00		8,64
Az^2	350,00		17,29
	2025,00		100,00

HISTORIQUE. — Cette substance, signalée à l'état impur par Vauquelin en 1809, a été obtenue ensuite par MM. Reimann et Posselt, étudiée par MM. Boutron et Henry, préparée pure pour la première fois et analysée par M. Barral, et retrouvée depuis par M. Melsens dans la fumée de tabac. En dernier lieu, les propriétés de la nicotine ont été examinées avec le plus grand soin par M. Schlœsing, qui a donné un procédé pour la préparer en grande quantité, et qui a fait connaître en même temps une méthode ingénieuse pour la doser exactement dans toute espèce de tabac.

PROPRIÉTÉS. — La nicotine est un liquide incolore, tant qu'on le conserve dans des tubes bouchés, mais prenant peu à peu une couleur brun foncé quand il est exposé à l'air. Son odeur est âcre, sa saveur brûlante ; sa densité est de 1,033 à 4°, de 1,027 à 15°, de 1,018 à 30°, de 1,006 à 80°, de 0,9424 à 101°,5. La nicotine est très-vénéneuse ; ses vapeurs sont si irritantes, qu'on a peine à respirer dans un appartement où l'on en a vaporisé une goutte. Sa densité de vapeur est égale à 5,607. (M. BARRAL.)

Cette vapeur brûle avec une flamme blanche chargée de particules de charbon comme la flamme des huiles essentielles.

Son point d'ébullition est à 250° ; à cette température, elle subit déjà une légère altération ; il est cependant possible, en la mélangeant avec de l'eau, de la distiller sans qu'elle s'altère.

La nicotine se mêle en toutes proportions avec l'alcool, les huiles grasses, les essences.

Elle dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

C'est un alcali puissant, neutralisant tous les acides, précipitant de leurs dissolutions les oxydes de presque tous les métaux : les sels de mercure, de plomb, d'étain, de zinc en blanc ; le précipité qui se forme dans les sels de zinc est soluble dans un excès de nicotine, ainsi que le précipité bleu qui se forme dans les sels de cuivre ; le bichlorure de platine est précipité en jaune ; les sels de fer au maximum en jaune ; les sels de manganèse en blanc, mais le précipité ne tarde pas à brunir en présence de l'air ; le permanganate de potasse est immédiatement décoloré ; les sels de chrôme sont précipités en vert ; le chlorure d'or en jaune rougeâtre, le précipité est soluble dans un excès de base ; enfin, la nicotine forme dans le chlorure de cobalt un précipité bleu verdâtre. La nicotine n'est déplacée de ses combinaisons salines que par l'ammoniaque et les oxydes des métaux alcalins et terreux, l'alumine exceptée.

La nicotine absorbe l'acide chlorhydrique sec, et tend alors à former des aiguilles cristallines ; mais la combinaison est difficile, parce qu'il se forme à la surface de la nicotine une croûte qui protége les portions d'alcali non attaqué. A chaud, la nicotine absorbe rapidement l'acide chlorhydrique et se colore en rouge.

Le chlore convertit la nicotine en un produit cristallisable qui est encore peu connu.

En mélangeant des dissolutions éthérées d'iode et de nicotine, on obtient un composé nouveau, l'*iodo-nicotine*, $(C^{20}H^{14}Az^2)^2I^6$, qui cristallise en aiguilles d'un rouge de rubis. (M. WERTHEIM.)

L'éther éthyliodhydrique forme avec la nicotine une combinaison solide qui, décomposée par l'oxyde d'argent humide, donne une base correspondant par sa composition à l'oxyde de tétréthylammonium.

Une base analogue prend naissance dans l'action de l'éther méthyliodhydrique sur la nicotine. (MM. KÉKULÉ et PLANTA.)

En réagissant sur la nicotine, l'éther cyanique produit un composé cristallisable. (M. WURTZ.)

Exposée à l'air, la nicotine absorbe de l'humidité ; mais elle n'a pas beaucoup d'affinité pour l'eau, car elle la perd dans un air desséché par de l'acide sulfurique : elle y perd également l'éther et l'ammoniaque qu'elle peut tenir en dissolution.

La nicotine est excessivement vénéneuse : une petite quantité de cette base suffit pour tuer instantanément un animal de forte espèce ; son action sur l'économie animale peut être comparée à celle de l'acide prussique.

L'équivalent de la nicotine, 2025, déduit de la capacité de saturation que présente cette base à l'égard de l'acide sulfurique, devrait, d'après M. Barral, être doublé : il deviendrait alors 4050 qui correspond à 4 volumes de vapeur et à la formule $C^{40}H^{28}Az^4$.

On avait émis l'opinion que la nicotine devait sa formation au traitement même que subit le tabac d'où on l'extrait. Les expériences de M. Schlœsing ont établi, au contraire, de la manière la plus nette, la préexistence de la nicotine dans le tabac.

PRÉPARATION. — Pour préparer la nicotine, on fait bouillir avec de l'eau des feuilles de tabac grossièrement hachées ; la dissolution est filtrée sur une toile, et concentrée jusqu'à consistance sirupeuse. On traite l'extrait par le double de son volume d'alcool à 36°, qui forme un dépôt considérable de matières noires, et dissout les sels de nicotine en se colorant en brun. Après la décantation et la concentration de la liqueur, on la traite par une dissolution de potasse et on l'agite vivement avec de l'éther. La nicotine, éliminée par la potasse, se dissout dans l'éther avec d'autres matières jaunâtres. Pour la purifier, on la précipite de sa dissolution en y ajoutant peu à peu de l'acide oxalique en poudre : l'oxalate de nicotine, insoluble dans l'éther, forme au fond du vase une couche

sirupeuse qu'on lave en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther pur. Il est facile d'en retirer ensuite la nicotine en renouvelant le traitement par la potasse et l'éther.

La dissolution éthérée de nicotine est distillée au bain-marie, puis transvasée dans une cornue où circule un courant d'hydrogène sec ; on l'expose, dans un bain d'huile, pendant un jour, à une chaleur de 140°, afin d'éliminer entièrement l'eau, l'éther et l'ammoniaque; on élève ensuite la température à 180° : la nicotine passe alors goutte à goutte et parfaitement pure.

Ce procédé permet de retirer 400 grammes au moins de nicotine d'une dizaine de kilogrammes de virginie.

Quand on opère avec du tabac du Lot, on peut se dispenser du traitement par l'alcool; car la dissolution aqueuse de ce tabac dépose, par la concentration, la majeure partie des matières étrangères, consistant surtout en malate de chaux et en albumine noire.

On peut aussi retirer la nicotine du produit de la distillation des feuilles de tabac avec de la potasse, en faisant dissoudre dans la liqueur distillée du sel marin, du carbonate de potasse, du chlorure de calcium, ou tout autre sel qui détermine la séparation de la nicotine.

Enfin, le procédé suivant permet de préparer rapidement de grandes quantités de nicotine, quand on peut disposer d'une source abondante de vapeur d'eau. Le tabac, grossièrement haché, est mélangé de chaux éteinte, puis introduit dans un cylindre métallique vertical ; le fond de ce cylindre porte au centre une tubulure par laquelle on injecte la vapeur; une deuxième tubulure placée sur le dessus du cylindre communique avec un serpentin de plomb plongé dans une cuve pleine d'eau froide. La vapeur entraîne l'ammoniaque et la nicotine qui, déplacées par la chaux, se retrouvent dans les liquides condensés. Ceux-ci, saturés par de l'acide sulfurique, sont évaporés jusqu'à consistance sirupeuse; on traite ensuite le résidu par l'ammoniaque pour déplacer la nicotine, et l'on agite avec de l'éther qu'on distille au bain-marie. Le résidu de la distillation est introduit dans une cornue de verre, qu'on chauffe à feu nu, sans précaution particulière. Lorsque le thermomètre s'est fixé à 250°, on change de récipient, et l'on recueille alors de la nicotine peu colorée, et qu'on peut considérer comme pure. La distillation de cet alcali à feu nu est très-rapide, et s'opère sans inconvénient, il faut seulement se garder de refroidir le récipient au moyen d'eau froide; une semblable précaution, fort inutile d'ailleurs, ferait courir le risque de briser le récipient. (MM. Schlœsing et Debize.)

SELS DE NICOTINE.

Les sels de nicotine sont très-déliquescents; cependant quelques-uns cristallisent lentement dans un air sec ou dans un excès d'acide. Ils sont inodores, mais leur saveur rappelle celle du tabac.

Chlorhydrate de nicotine. $C^{20}H^{14}Az^2,2HCl$. — Ce composé est anhydre, blanc, cristallisé en fibres longues, déliquescent, très-volatil, insoluble dans l'éther; l'alcool et l'eau le dissolvent facilement. Sa dissolution dévie à droite le plan de polarisation (LAURENT). Ce sel se prépare en traitant la nicotine par l'acide chlorhydrique sec et en abandonnant ensuite le produit sous le récipient de la machine pneumatique.

Chloroplatinate de nicotine. $C^{20}H^{14}Az^2,2(HCl,PtCl^2)$. — Le chloroplatinate de nicotine est le précipité jaune cristallin qui se forme dans une dissolution de nicotine additionnée d'acide chlorhydrique et dans laquelle on ajoute une dissolution de bichlorure de platine; il se dépose en prismes rhomboïdaux obliques lorsque les dissolutions sont étendues. Ce sel est peu soluble dans l'eau, tout à fait insoluble dans l'alcool et l'éther, et se dissout dans un excès de nicotine ou dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant.

Chloroplatinites de nicotine. — Lorsque l'on ajoute de la nicotine à une dissolution de protochlorure de platine, il se forme deux sels : un sel orangé cristallin α qui se dépose, et un autre sel β, rouge et cristallisable, que retient l'eau mère.

Le composé α, $C^{20}H^{14}Az^2,2(PtCl,2HCl)$, est insoluble dans l'eau froide, mais l'eau bouillante le dissout facilement et le laisse déposer à l'état cristallisé. L'acide chlorhydrique le dissout également et le laisse déposer, par l'évaporation spontanée, en prismes à base rhombe, d'un rouge orangé. L'acide azotique a aussi la propriété de le dissoudre et de l'abandonner sous forme de cristaux jaunâtres. Le chloroplatinate α se dissout dans un excès de nicotine, en donnant naissance à un composé visqueux, déliquescent et même incristallisable.

Le chloroplatinate β, $C^{20}H^{14}Az^2,2(PtCl,HCl)$, est obtenu en exposant dans le vide les eaux mères de la préparation précédente. Ce sel est soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en écailles cristallines jaunes. L'alcool et l'éther ne dissolvent pas ce sel; mais il se dissout à froid dans les acides chlorhydrique et azotique. (M. RAEWSKY.)

Chloromercurates de nicotine. — Le bichlorure de mercure et la nicotine forment trois combinaisons : un sel α, $C^{20}H^{14}Az^2,2HgCl$, blanc, cristallin, insoluble dans l'eau et l'éther, légèrement soluble dans l'alcool, décomposable à une température inférieure au point d'ébullition de l'eau. Ce composé s'obtient en précipitant une dissolution de bichlorure de mercure par une dissolution de nicotine. (M. ORTIGOSA.)

Un composé β, $C^{20}H^{14}Az^2,6HgCl$, qui se présente sous la forme de cristaux incolores ou quelquefois teintés en jaune, atteignant souvent 25 millimètres de longueur, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau froide; sous l'action de l'eau bouillante, ces cristaux sont décomposés et transformés en une substance brune et résineuse; l'eau acidulée les dissout

sans les altérer. On prépare ce sel en ajoutant, jusqu'à ce que le précipité persiste, une dissolution saturée de bichlorure de mercure à une dissolution de nicotine dans l'acide chlorhydrique étendu. (M. Bœdeker.)

La combinaison γ, $C^{20}H^{14}Az^2HCl,8HgCl$, se forme lorsqu'on verse, dans une dissolution neutre de chlorhydrate de nicotine une dissolution de bichlorure de mercure. Ce sel se dissout dans l'eau bouillante d'où il se dépose en cristaux aiguillés. (M. Wertheim.)

Lorsque l'on mélange à une dissolution de chlorhydrate de nicotine un volume égal d'une autre dissolution saturée de cyanure de mercure, on obtient, par la concentration des liqueurs, des cristaux prismatiques incolores, soyeux et réunis en aigrettes. Ces cristaux se dissolvent, sans se décomposer, dans l'eau et l'alcool ; leur dissolution n'est pas modifiée par une addition de potasse caustique ; mais une dissolution de cet alcali versée sur les cristaux leur donne une teinte jaune rougeâtre ; l'acide chlorhydrique en fait dégager de l'acide cyanhydrique. Ce composé, désigné sous le nom de *cyano-chloromercurate de nicotine*, est représenté par la formule $C^{20}H^{14}Az^2,4HgCl,2HgCy$. (M. Bœdeker.)

Iodomercurates de nicotine. — Le bi-iodure de mercure forme avec la nicotine deux combinaisons : l'une, représentée par la formule $C^{20}H^{14}Az^2,2HgI$, est cristallisée en paillettes incolores. On obtient ce composé en mélangeant la nicotine avec du bi-iodure de mercure et traitant le produit par l'eau bouillante. La réaction est assez vive pour qu'une partie de la nicotine se volatilise. (Wertheim.)

Le second sel, $C^{20}H^{14}Az^2,2(HI,HgI)$, a l'aspect de petits prismes jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, décomposables par l'eau chaude qui en sépare une substance résinoïde, d'un jaune rougeâtre, insoluble dans la potasse. On prépare ce sel en versant une dissolution de nicotine dans l'acide iodhydrique ou une dissolution de bi-iodure de mercure dans l'acide iodhydrique, jusqu'à ce que le précipité persiste ; le sel cristallise spontanément. (M. Bœdeker.)

Azotate de nicotine et d'argent. — L'azotate d'argent se combine en deux proportions avec la nicotine. Il produit avec cet alcali un sel prismatique et incolore de la formule $C^{20}H^{14}Az^2,AgO,AzO^5$, lorsque l'on ajoute à une dissolution alcoolique de nicotine un excès d'azotate d'argent. En opérant avec des dissolutions diluées, on obtient des cristaux prismatiques qui ont pour formule $(C^{20}H^{14}Az^2)^2AgO,AzO^5$.

Sulfate de nicotine. $C^{20}H^{14}Az^2,SO^3,HO$. — Le sulfate de nicotine est une masse incristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool.

Phosphate de nicotine. — Le phosphate de nicotine cristallise en larges tables dans une dissolution concentrée.

Oxalate de nicotine. — Ce sel est cristallisé, soluble dans l'eau et l'alcool ; l'éther ne le dissout pas.

Acétate de nicotine. — L'acétate de nicotine est une masse sirupeuse, incristallisable.

Tartrate de nicotine. — Ce sel existe à l'état de petits cristaux très-solubles.

IODONICOTINE. $(C^{20}H^{14}Az^2)^2,I^6$.

L'iodonicotine, ainsi qu'il a été dit plus haut, se forme lorsque l'on mélange des dissolutions éthérées d'iode et de nicotine. Il est nécessaire que les liqueurs soient étendues, pour que ce composé se dépose en belles aiguilles d'un rouge-rubis. L'iodonicotine est fusible sans altération à la température de 100°; elle peut même être chauffée à une température supérieure, sans subir de décomposition. En présence de l'eau, la décomposition de cette substance est beaucoup plus rapide, car elle dégage de l'eau à une température inférieure à 100°. La potasse caustique chasse la nicotine de sa dissolution sous la forme d'un liquide huileux; il se produit dans cette réaction de l'iodure de potassium et de l'iodure de potasse. Le zinc n'attaque pas l'iodonicotine, même à une température de 200° et dans un tube fermé. Le cyanogène est également sans action sur l'iodonicotine.

Il existe un *chlorhydrate d'iodonicotine*, $(C^{20}H^{14}Az^2)^2,I^6 2HCl$, cristallisé en belles paillettes d'un rouge-rubis clair. Ce sel prend naissance lorsque l'on sature de l'acide chlorhydrique par une dissolution alcoolique d'iodonicotine et que l'on abandonne la liqueur dans le vide.

MÉTHYLNICOTINE. $(C^{10}H^7),(C^2H^3)Az,HO$.

La nicotine se combine directement avec les éthers méthylbromhydrique et méthyliodhydrique en produisant des composés qui correspondent aux combinaisons de tétréthylammonium, c'est-à-dire qu'ils représentent les sels d'un ammonium dont 1 atome d'hydrogène est remplacé par du méthyle et 3 atomes d'hydrogène par le groupement $C^{10}H^7$ (*nicotyle*). (MM. Kékulé et Planta.)

L'hydrate de méthylnicotine se prépare en traitant une dissolution d'iodure de méthylnicotine par de l'oxyde d'argent récemment précipité. La liqueur, évaporée au bain-marie, prend une couleur foncée et laisse un résidu incristallisable. La dissolution de ce nouvel alcali est incolore, possède une saveur amère, et cautérise la peau comme le ferait l'hydrate de potasse. La méthylnicotine a une réaction alcaline très-nette, elle neutralise parfaitement bien les acides; elle précipite les sels de cuivre et ceux de fer, et dissout facilement l'alumine. Elle donne des sels très-solubles dans l'eau.

Le *fluorure* et le *chlorure de méthylnicotine* ne cristallisent pas. Le *chloroplatinate de méthylnicotine*, $(C^{10}H^7)(C^2H^5)Az,Cl,PtCl^2$, est un précipité soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse cristalliser par le refroidissement; ce composé est insoluble dans l'alcool.

Le *chloraurate*, $(C^{10}H^7)(C^2H^3)Az,Cl,AuCl^3$, est jaune, pulvérulent, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

Le *chloromercurate*, $(C^{10}H^7)(C^2H^3)Az,Cl,4HgCl$, est un précipité soluble dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, l'abandonne en cristaux mamelonnés.

L'*iodure de méthylnicotine*, $(C^{10}H^7)(C^2H^3)AzI$, qui sert à préparer l'hydrate d'éthylnicotine, s'obtient en mélangeant de la nicotine et de l'éther méthyliodhydrique. Il se forme une masse cristalline qui, lavée par de l'alcool et redissoute dans l'eau bouillante, se dépose en petits cristaux brillants par le refroidissement de la liqueur.

L'azotate, le sulfate, le sulfocyanure, l'oxalate, l'acétate et le tartrate d'éthylnicotine n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé.

(M. STAHLSCHMIDT.)

ÉTHYLNICOTINE. $(C^{10}H^7),(C^4H^5)Az,HO$.

L'éther iodhydrique réagit déjà sur la nicotine à la température ordinaire, mais la combinaison est facilitée à l'aide de la chaleur. En employant un excès d'iodure d'éthyle, la matière se prend dans le tube même en une masse de cristaux jaunes. Il faut éviter un excès de nicotine, dont il serait difficile de débarrasser le nouveau produit. Lorsque l'on dissout la masse cristalline dans l'eau, on en sépare une substance rouge et d'un aspect résineux, qui tombe au fond, et qui constitue un produit de décomposition renfermant de l'iode. Par l'évaporation de la dissolution aqueuse, on obtient une masse cristalline rayonnée, qui constitue l'iodhydrate d'éthylnicotine. Les cristaux de ce sel sont déliquescents, mais peu solubles dans l'alcool et l'éther. La dissolution alcoolique chaude laisse cristalliser ce sel en prismes incolores groupés en mamelons. L'iodhydrate d'éthylnicotine sec, chauffé rapidement dans une cornue, se décompose en iodure d'éthyle et en nicotine. Le bromure d'éthyle, en réagissant sur l'éthylnicotine, forme le bromhydrate d'éthylnicotine.

Pour isoler l'éthylnicotine, on fait digérer le bromhydrate ou l'iodhydrate avec de l'oxyde d'argent récemment précipité; on obtient ainsi une dissolution aqueuse de la nouvelle base. Cette dissolution est amère, alcaline, très-caustique, et se comporte avec les dissolutions salines comme le font les alcalis fixes. Elle déplace l'ammoniaque et précipite les oxydes insolubles. Exposée à l'air, elle se colore, et il est impossible de la concentrer par l'évaporation, soit à l'aide de la chaleur, soit même dans le vide, sans qu'elle se décompose. Les sels formés par l'éthylnicotine sont très-solubles dans l'eau ; l'acide tannique ne forme pas de précipité dans cette dissolution. L'acide picrique y forme un précipité jaune de soufre floconneux.

Le *chloroplatinate d'éthylnicotine*, $C^{14}H^{12}Az,ClPtCl^2$, est un composé

jaune cristallisant en prismes rhomboïdaux, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Le *chloropalladite d'éthylnicotine* est une masse brune, gommeuse, soluble dans l'alcool, qui l'abandonne, par l'évaporation, sous forme de grosses tables appartenant au système rhombique.

Le *chloraurate d'éthylnicotine*, $(C^{10}H^7)(C^4H^5)ClAuCl^3$, cristallise en belles aiguilles jaunes. Le *chloromercurate*, $(C^{10}H^7)(C^4H^5)AzO,3HgCl$, prend naissance lorsque l'on verse une dissolution de bichlorure de mercure dans une dissolution de chlorhydrate d'éthylnicotine. Il se précipite à l'état de flocons blancs qui s'agglutinent et fondent sous l'action de la chaleur; ce sel est soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer sous forme de mamelons.

L'azotate, le sulfate et l'oxalate d'éthylnicotine se présentent sous la forme de masses visqueuses dans lesquelles sont disséminés quelques cristaux. L'acétate d'éthylnicotine est incristallisable.

(MM. Kékulé et Planta.)

AMYLNICOTINE. $(C^{10}H^7),(C^{10}H^{11})AzHO$.

L'amylnicotine se prépare, comme la base précédente, en chauffant dans un tube fermé de la nicotine avec un excès d'éther amyliodhydrique, et traitant la dissolution de l'iodhydrate produit par de l'oxyde d'argent récemment précipité. La dissolution de cette base précipite tous les sels dont les oxydes sont insolubles, et dissout facilement l'alumine récemment précipitée.

Tous les sels d'amylnicotine paraissent incristallisables.

(M. Staulschmidt.)

NICOTIANINE.

Hermbstaedt a constaté le premier que, lorsque l'on distille avec une petite quantité d'eau des feuilles de tabac fraîches ou desséchées, il passe un liquide trouble à la surface duquel une substance cristalline apparaît au bout de quelques jours.

Cette matière a l'apparence du camphre ; elle est volatile, insoluble dans l'alcool et l'éther ; elle a une odeur qui, quoique faible, rappelle parfaitement celle de la fumée de tabac ; elle possède une saveur âcre et amère. La nicotianine est soluble dans la potasse, mais elle est insoluble dans les acides dilués.

La nicotianine, soumise à la distillation avec de la potasse, donne de la nicotine. La nicotianine renferme 71,87 de carbone, 8,33 d'hydrogène, 7,30 d'azote et 12,50 d'oxygène ; on l'a représentée par la formule $C^{46}H^{32},Az^2O^6$. (M. Barral.)

ACIDES DU TABAC.

Acide malique. — On extrait une grande quantité d'acide malique des feuilles de tabac, au moyen du procédé suivant. On épuise les feuilles par l'eau bouillante, et l'on traite la dissolution par un excès d'acétate neutre de plomb. Le précipité est volumineux, d'un jaune foncé; on le lave à froid sur un filtre de flanelle, on le délaye dans de l'eau à 60°, et on le traite par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour précipiter tout le plomb : la liqueur est très-acide. On la divise en deux parties égales, dont l'une est neutralisée par du carbonate d'ammoniaque, et mêlée ensuite avec l'autre; enfin on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Au bout de vingt-quatre heures, elle dépose des prismes rhomboïdaux de bimalate d'ammoniaque que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Le tabac est riche en acide malique : 1 kilogramme de virginie peut donner 40 à 50 grammes de malate acide d'ammoniaque. Pour extraire de ce sel l'acide malique, il suffit de précipiter la dissolution par l'acétate de plomb, de laver le précipité, de le décomposer par l'hydrogène sulfuré et de concentrer doucement jusqu'à consistance de sirop.

L'acide malique extrait du tabac est en tout point semblable à celui qui a été extrait des baies de sorbier. Sa distillation offre exactement les mêmes caractères et fournit les mêmes acides pyrogénés; ses sels présentent les mêmes formes de cristaux et la même composition; son sel de plomb se convertit également en aiguilles cristallines dans une liqueur légèrement acide.

Acide citrique. — On a trouvé aussi dans le tabac des quantités notables d'acide citrique.

Pour démontrer l'existence de cet acide, on traite trois fois le jus de tabac par l'acétate de plomb et l'hydrogène sulfuré; par cette triple opération, la liqueur est débarrassée presque entièrement de toute matière colorante. On la concentre ensuite et on l'abandonne à elle-même pendant six semaines. Au bout de ce temps, on voit apparaître de petits cristaux durs et grenus : ces cristaux sont dissous dans l'alcool, pour les débarrasser d'une petite quantité de chaux qui les accompagne. Par une nouvelle cristallisation, on obtient des cristaux d'acide citrique qui jouissent de toutes les propriétés de cet acide : ils en ont la composition ; ils donnent un précipité blanc, grenu, lorsqu'on les sature par la chaux et qu'on fait bouillir la liqueur ; et enfin ils se convertissent, par la distillation, en acide aconitique, corps aisément reconnaissable à la propriété que possède le sel de chaux de se dissoudre à froid dans l'eau et de se précipiter à chaud. (M. Goupil.)

La présence de l'acide phosphorique et de l'acide malique rend la préparation de l'acide citrique, telle que nous l'avons décrite, longue et

difficile. On réussit mieux en le retirant, par le même procédé, des eaux mères d'où l'on a extrait le bimalate d'ammoniaque.

On peut aussi épuiser par l'eau le tabac du Lot ou du Lot-et-Garonne, et évaporer la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Il se précipite pendant la concentration un mélange de citrate et de malate de chaux, souillés de matières azotées brunes. Après avoir lavé ce précipité, on le traite par l'acide sulfurique ; il se produit du sulfate de chaux qu'on enlève par la filtration, tandis que l'acide citrique et l'acide malique restent dans la liqueur. On neutralise cette dissolution par de la chaux et on la fait bouillir ; un nouveau précipité se forme : il est moins coloré que le premier et contient une plus faible quantité de malate de chaux. En le soumettant aux traitements par l'acide sulfurique et la chaux, on obtient un citrate de chaux presque blanc, qu'un dernier lavage débarrasse complétement de malate. Le citrate de chaux, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide citrique.

Acide oxalique. — Cet acide existe en faible quantité dans le tabac, à l'état d'oxalate de chaux. On l'extrait par le procédé suivant. Les feuilles hachées sont épuisées par l'eau ; puis, mises en digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu, qui décompose l'oxalate, l'acide oxalique se dissout, en même temps que de l'acide phosphorique, de la chaux, des matières azotées brunes. On filtre sur une toile, et l'on neutralise la liqueur par la chaux éteinte, en poudre fine, ou l'ammoniaque : il se forme alors un précipité complexe d'oxalate et phosphate calcaires, et de matière brune combinée avec la chaux. On laisse évaporer la liqueur, puis on décante. L'oxalate calcaire demeure au fond du vase, tandis que la majeure partie du phosphate et de la matière azotée est entraînée ; on remet l'oxalate en suspension dans beaucoup d'eau, on laisse reposer, et on décante de nouveau. Le dépôt est alors traité par l'acide sulfurique ; on filtre la dissolution d'acide oxalique, on la traite par du noir animal purifié, et on la concentre ; elle abandonne bientôt, par le refroidissement, de beaux cristaux jaunâtres, qu'une nouvelle cristallisation purifie complétement.

Acide pectique. — L'acide pectique se rencontre dans le tabac à l'état de pectate de chaux. On l'extrait par la méthode suivante :

Le tabac, réduit en poudre, est épuisé par l'eau tiède. On le traite ensuite successivement par une dissolution alcaline contenant 1/15e de potasse caustique qui dissout les matières azotées de couleur brune, par une eau aiguisée d'acide chlorhydrique qui sépare la totalité de la chaux contenue dans le tabac, enfin par une dissolution de potasse étendue qui enlève l'acide pectique. La dissolution de pectate de potasse ainsi obtenue est toujours colorée par une petite quantité de matière azotée qui a échappé à l'action de la potasse. On la mélange avec son volume d'alcool à 36°. Le pectate de potasse se précipite sous la forme d'une

gelée, entraînant avec lui une partie des matières colorées. On filtre la liqueur, on comprime le pectate et on le redissout dans l'eau tiède. Un second traitement par l'alcool donne un précipité moins coloré que le premier. Trois ou quatre traitements semblables suffisent pour purifier complétement le pectate de potasse. Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne l'acide pectique, qu'on soumet à la dessiccation après l'avoir lavé avec de l'alcool.

L'analyse élémentaire de l'acide pectique retiré du tabac montre l'identité de cet acide avec celui que fournissent tant d'autres végétaux : il présente les mêmes propriétés; la gelée qu'il produit a le même goût agréable et acide; malgré son origine, on peut l'introduire sans danger dans les voies digestives.

Les côtes de tabac contiennent une plus forte proportion d'acide pectique que les feuilles; l'acide qu'on en extrait est aussi plus pur, parce qu'elles renferment beaucoup moins de matières brunes.

La rigidité des feuilles de tabac doit être attribuée à la présence du pectate de chaux, qui remplit dans cette plante le même rôle que la pectose dans les fruits verts. L'analyse a montré, en effet, que les tabacs les moins souples sont précisément ceux qui contiennent les plus fortes proportions de pectate de chaux.

MATIÈRES AZOTÉES DU TABAC.

Les matières albumineuses signalées par Vauquelin dans le tabac vert ne se retrouvent plus dans le tabac qui a jauni en se desséchant. Les substances azotées extraites du tabac récolté et séché sont brunes; on doit les considérer comme des produits de l'altération plus ou moins avancée des matières albumineuses.

Les substances azotées brunes du tabac se rapprochent beaucoup de l'acide ulmique par leurs propriétés. Elles sont insolubles dans l'eau, dans l'éther; solubles dans la potasse, la soude, l'ammoniaque; l'alcool se colore à leur contact; elles forment avec les bases terreuses et tous les oxydes métalliques des combinaisons insolubles. Elles se dissolvent dans les malates, tartrates, citrates alcalins, et surtout dans les phosphates, pour lesquels elles semblent avoir une affinité particulière. Pour les obtenir, on traite par une dissolution alcaline du tabac déjà épuisé par l'eau, et après avoir filtré la liqueur, on la neutralise par un acide.

ANALYSE DU TABAC.

Pour compléter autant que cela est possible ce que nous avons dit sur les substances qui composent le tabac, nous ferons connaître les procédés à l'aide desquels on est parvenu à les doser; nous citerons en même temps quelques résultats des analyses exécutées par M. Schlœsing au laboratoire de la manufacture de Paris.

Dosage des cendres. — Il nous paraît inutile de décrire les procédés

fort connus à l'aide desquels on analyse les cendres d'un végétal ; nous citerons seulement quelques résultats.

Le tabac soumis à l'incinération laisse une proportion considérable de cendres :

Elle varie de 17 à 24 p. 100 pour les feuilles et les côtes séchées à 100° ;
— de 6 à 16 p. 100 pour les tiges ;
— de 5 à 14 p. 100 pour les racines.

Les côtes offrent tantôt plus, tantôt moins de cendres que leurs feuilles ; la différence n'est jamais très-grande, elle est de 3 pour 100 au plus. Les tiges en renferment moins que les côtes, les racines moins que les tiges. La soude n'a jamais été rencontrée dans aucune partie de la plante, tandis que la potasse y est très-abondante. Le tabac turc analysé par M. Kappel fait exception à la règle (voy. page 625).

On trouve souvent des traces de manganèse : le hollande en contient des quantités appréciables ; aussi ses cendres sont-elles presque toujours verdâtres.

Les cendres ne renferment presque jamais d'alumine, bien que certaines espèces de tabacs affectionnent les terrains argileux.

Les proportions de matières solubles varient beaucoup d'une espèce à l'autre, et même dans la même espèce, suivant le cru. Ainsi les cendres du maryland ont donné 41,5 pour 100 de matières solubles pour les feuilles, et 70,8 pour 100 pour les côtes ; les cendres du lot ont donné 23 pour 100 de matières solubles pour les feuilles et 34 pour les côtes. Les cendres des tiges du pas-de-calais, cru de Montreuil, contenaient 45,3 pour 100 de matières solubles, et celles des tiges du même tabac, cru de Saint-Omer, 29,8 seulement.

Les cendres de côtes sont les plus riches en matières solubles, et, par suite, en potasse, qui est principalement à l'état de carbonate. Viennent ensuite les cendres des feuilles écôtées, puis celles des tiges, et, en dernier lieu, celles des racines.

Des trois sels de potasse, sulfate, chlorure et carbonate, le premier est le moins abondant, surtout dans les côtes ; les deux autres sont à peu près complémentaires dans les feuilles et les côtes, et présentent une somme qui représente de 75 à 80 pour 100 du poids des matières solubles.

La proportion du carbonate de chaux est considérable : elle varie de 30 à 60 pour 100 de cendres provenant de feuilles ; elle est moindre dans les cendres des côtes correspondantes, moindre encore dans celles des tiges, et souvent très-faible dans celles des racines.

Les cendres riches en carbonate de chaux sont pauvres en carbonate de potasse, et réciproquement.

La proportion de silice est variable. Ainsi, les feuilles en renferment un peu plus que les côtes ; la silice est abondante dans les racines : les cendres de racines en contiennent, en effet, jusqu'à 60 pour 100 ; elle entre

dans les cendres des tiges pour une proportion de 4 à 30 pour 100 ; les cendres de feuilles en renferment de 2 à 8 pour 100, et les cendres de côtes, de 1 à 5 pour 100.

Le phosphate de chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, n'ont pas été dosés séparément : la somme de ces quatre substances est ordinairement peu élevée et fort variable.

Nous ferons suivre ces remarques de quelques nombres, choisis parmi les analyses de M. Beauchef.

NOMS des TABACS.	Parties de la plante.	Taux p. 100 de cendres.	Matières solubles pour 100 de cendres.	Matières insolubles pour 100 de cendres.	ANALYSE DES CENDRES. Sulfate de potasse.	Carbonate de potasse.	Chlorure de potassium.	Silice.	Oxydes de fer, de magnésium, de manganèse, et phosphate de chaux.	Carbonate de chaux.
Virginie	Tiges.	11,7	48,5	51,5	0	0	0	0	0	0
	Côtes.	17,1	48,0	52,1	3,7	37,2	7,1	5,2	30,7	16,1
	Feuilles	18,3	34,9	65,1	9,1	21,8	4,2	5,2	19,3	43,6
Kentucky	Tiges.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Côtes.	20,9	47,5	52,5	4,7	42,2	0,7	2,6	23,1	22,3
	Feuilles	16,7	45,8	54,2	11,2	33,9	0,7	4,6	8,3	41,1
Maryland	Tiges.	10,3	33,4	66,6	5,3	71,4	6,7	0	0	0
	Côtes.	18,3	70,8	29,2	5,7	64,1	0,9	1,2	10,5	19,3
	Feuilles	17,2	41,5	58,5	6,8	32,5	2,1	6,9	20,7	31,3
Lot	Tiges.	16,5	55,1	44,9	8,4	25,3	21,4	10,3	26,1	8,5
	Côtes.	23,3	34,0	66,0	2,8	0,4	31,5	4,3	22,0	39,8
	Feuilles	19,8	23,2	76,8	6,3	5,4	11,5	6,2	32,9	37,7
Lot-et-garonne	Tiges.	10,6	47,7	52,3	6,5	18,2	23,0	8,3	25,4	17,6
	Côtes.	22,2	45,9	54,1	4,8	0,0	41,1	3,4	10,5	40,2
	Feuilles	21,1	23,2	76,8	5,8	0,0	19,5	4,7	14,1	61,6
Nord	Tiges.	14,2	37,3	62,7	11,6	1,1	24,0	19,5	20,8	21,4
	Côtes.	20,2	39,3	60,7	11,8	3,8	23,7	4,1	25,7	30,9
	Feuilles	24,1	32,1	67,9	17,5	9,7	4,8	7,8	5,8	54,2
Pas-de-calais	Tiges.	9,6	29,8	70,2	0	0	0	0	0	0
	Côtes.	18,1	43,5	56,5	11,8	8,5	24,0	2,0	8,2	46,3
	Feuilles	18,2	35,9	64,1	12,3	10,4	13,2	5,1	16,8	42,2
Alsace	Tiges.	8,1	49,9	50,1	8,6	17,6	23,5	5,8	15,8	28,3
	Côtes.	22,3	49,6	50,4	11,7	11,4	26,6	1,3	13,4	35,9
	Feuilles	21,5	31,6	68,4	9,3	3,4	18,9	2,2	34,7	31,5
Ille-et-vilaine	Tiges.	9,2	63,5	36,5	9,7	11,0	42,8	4,3	23,8	8,4
	Côtes.	21,1	41,0	59,0	10,7	8,2	22,1	1,5	11,7	45,6
	Feuilles	20,3	34,5	65,5	1,6	0,0	32,9	7 1	14,2	44,2

Dosage de la nicotine. — Le dosage de la nicotine est d'un grand intérêt au point de vue de la fabrication du tabac. On peut l'opérer en peu de temps, en dissolvant dans de l'éther ammoniacal la nicotine con-

tenue dans un certain poids de tabac, 10 grammes ordinairement, en faisant bouillir la liqueur pour en chasser complétement le gaz ammoniac, et en déterminant ensuite l'alcalinité du résidu au moyen d'une dissolution titrée d'acide sulfurique. Le dosage de la nicotine s'exécute de la manière suivante :

On fait usage d'un petit appareil à distillation continue, composé d'un ballon de 150 grammes A (*fig.* 72), plongé dans un bain-marie EE, supporté par un cylindre de fer-blanc FF dans lequel on place une petite lampe à alcool ou un bec de gaz. Un tube *bb* reçoit les vapeurs d'éther formées dans le ballon, les condense par son immersion dans une rigole RR, où coule constamment de l'eau froide, et porte l'éther condensé dans l'allonge *c*, dont la partie effilée a été coupée et remplacée par un tube *d* soudé et courbé en S. Cette allonge reçoit le tabac en poudre, qu'un tampon de coton, placé en *g*, empêche d'être entraîné dans le ballon.

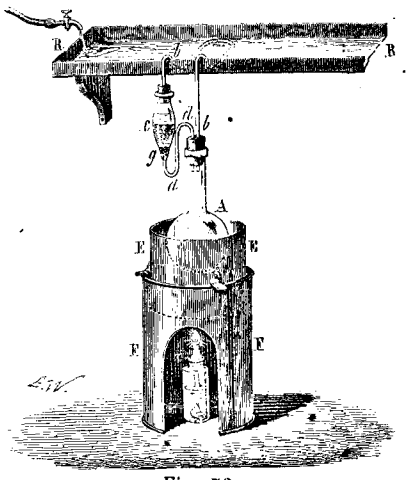


Fig. 72.

Le jeu de cet appareil est trop simple pour exiger de plus amples explications. Signalons seulement quelques avantages qu'il présente : peu de surveillance ; en effet, si le tube *bb* est replié plusieurs fois dans la rigole, on est certain de la condensation totale des vapeurs d'éther, et d'autre part, le tube *d* débite facilement tout l'éther versé dans l'allonge par le tube *bb*, en sorte que l'allonge ne se remplit pas au point de verser ; on peut ôter du bain et y replacer le ballon, sans toucher aux bouchons, ni aux tubes qu'il supporte ; on peut suspendre à la même rigole plusieurs appareils disposés en ligne et fonctionnant ensemble ; l'appareil peut servir à un épuisement, quel que soit le liquide employé.

Après avoir disposé le tabac, en *g*, dans l'allonge *c*, on y verse, à diverses reprises, de l'éther ammoniacal ; puis on procède à l'épuisement, qui dure de quatre à six heures.

Il est terminé lorsque l'éther qui s'écoule de l'allonge, évaporé à sec, ne répand plus l'odeur de la nicotine. Le tube à tabac est alors remplacé par un petit récipient, et l'on distille jusqu'à ce que les vapeurs d'éther n'offrent plus trace de gaz ammoniac ; on décante dans une capsule qu'on expose à l'air jusqu'à ce que la plus grande partie de l'éther se soit évaporée. Il ne reste plus alors qu'à verser sur la nicotine, jusqu'à neutralisation, de l'acide sulfurique titré.

La nicotine est accompagnée d'une résine verdâtre, soluble dans

l'éther; mais cette dernière substance se sépare et s'agglomère par suite de l'addition de l'acide, en sorte qu'elle n'apporte aucun obstacle au dosage. Seulement il faut la malaxer dans la liqueur, vers la fin de l'opération, pour la dépouiller des petites quantités de nicotine qu'elle pourrait renfermer.

Ce procédé permet de doser la nicotine à un centième près dans les tabacs qui en contiennent d'assez fortes proportions.

Voici quelques nombres obtenus au laboratoire de la manufacture de Paris :

Noms des tabacs.	Nicotine pour 100.
Virginie, séché à 100°	6,87
Kentucky, id.	6,09
Maryland, id.	2,29
Cigares primera, à 15 centimes, id., moins de	2 p. 100.
Lot, id.	7,96
Lot-et-garonne, id.	7,34
Nord, id.	6,58
Ille-et-vilaine, id.	6,29
Pas-de-calais, id.	4,94
Alsace, id.	3,21
Tabac en poudre.	2,04

Ce tableau met en évidence un fait d'ailleurs facile à prévoir : c'est que les tabacs corsés que l'on emploie à la fabrication de la poudre, tels que le lot, le virginie, etc., sont précisément ceux qui contiennent les plus fortes proportions de nicotine ; au contraire, les tabacs légers, tels que le maryland, l'alsace, qui servent à fabriquer les tabacs à fumer, contiennent beaucoup moins de nicotine.

En appliquant ce procédé de dosage à la poudre de tabac, on a fait quelques remarques qui trouveront leur place après l'exposé du mode de fabrication de ce produit.

Dosage de l'ammoniaque. — On pèse 10 grammes de tabac réduit en poudre, on l'humecte avec une petite quantité d'eau, et on l'étale en couche mince dans une capsule à fond plat A (*fig.* 73). Cette capsule nage sur du mercure contenu dans une assiette et supporte un trépied de verre *t* sur lequel repose une seconde capsule B plus petite que la première et contenant de l'acide sulfurique titré. Tout étant ainsi disposé, d'une main on soulève la capsule à acide ; de l'autre, à l'aide d'une pipette, on arrose rapidement le tabac avec 15 ou 20 centilitres de lait de chaux. On remet

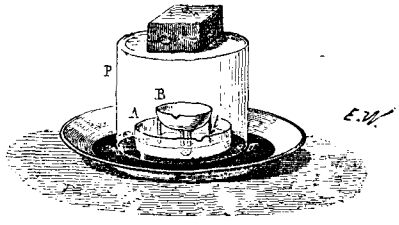


Fig. 73.

promptement en place la capsule à acide, et l'on couvre le tout avec une cloche P dont le bord s'enfonce dans le mercure. L'ammoniaque déplacée par la chaux se répand dans l'atmosphère de la cloche, puis est absorbée par l'acide. Au bout de quarante-huit heures, l'absorption étant complète, on détermine avec une liqueur alcaline titrée la quantité d'acide neutralisée par l'ammoniaque, d'où l'on déduit la proportion d'ammoniaque.

Voici quelques résultats de dosages d'ammoniaque dans les tabacs en feuilles :

Virginie.....	0,153 pour 100 de	tabac supposé sec.
Kentucky.....	0,332	id.
Maryland.....	0,212	id.
Havane.....	0,870	id.
Alsace.....	0,630	id.
Nord.....	0,815	id.
Lot.....	0,910	id.

Pour doser l'ammoniaque qui se développe dans la combustion du tabac, il suffit de faire passer la fumée dans une dissolution alcoolique d'acide tartrique, où il se produit un tartrate acide, insoluble et facile à peser. (M. VOGEL.)

Dosage de l'acide azotique. — Le dosage de l'acide azotique est fondé sur l'observation suivante :

Lorsqu'un mélange d'acide chlorhydrique moyennement concentré, de protochlorure de fer et d'un azotate, est porté à l'ébullition, l'acide azotique se décompose d'une façon très-nette en oxygène, qui est absorbé par la liqueur, et en bi-oxyde d'azote, qui se dégage. Si l'on recueille ce gaz, et qu'après l'avoir agité avec une dissolution de potasse concentrée, on l'introduise dans un vase contenant de l'oxygène, il se transforme en acide azotique. Cet acide, ainsi séparé de sa dissolution primitive, se trouve transporté dans un vase où il est facile d'en déterminer la quantité à l'aide d'une liqueur alcaline titrée.

Ces opérations s'exécutent au moyen d'appareils très-simples : l'acide chlorhydrique, le protochlorure de fer et l'acide azotique réagissent dans un ballon A (*fig.* 74) ; le bioxyde d'azote produit se rend avec beaucoup de vapeurs d'acide chlorhydrique dans une cloche C, placée sur une cuve à mercure et remplie exactement par du mercure et du lait de chaux. Lorsque les vapeurs acides sont entièrement absorbées par l'alcali, le bioxyde d'azote est transvasé de la cloche C dans un ballon B. D est un réservoir d'oxygène dans lequel on puisera ce gaz pour l'introduire dans le ballon B et transformer le bioxyde d'azote en acide azotique.

Pour doser, par ce procédé, l'acide azotique du tabac, il faut donc

obtenir une liqueur renfermant tout l'acide contenu dans cette plante : on y parvient en épuisant, par de l'alcool à 70°, 10 grammes de tabac réduit en poudre fine et préalablement humectée d'eau.

La dissolution ainsi obtenue est soumise à une évaporation rapide ; la totalité de l'alcool se volatilise, et il reste une liqueur jaune dans laquelle nagent des flocons de résine. On enlève cette substance par décantation, puis on opère sur la dissolution réduite au volume de 5 à 6 centimètres cubes.

On introduit cette dissolution dans le ballon A, dont on engage le col, étiré d'avance, dans un tube de caoutchouc vulcanisé ; ce tube est

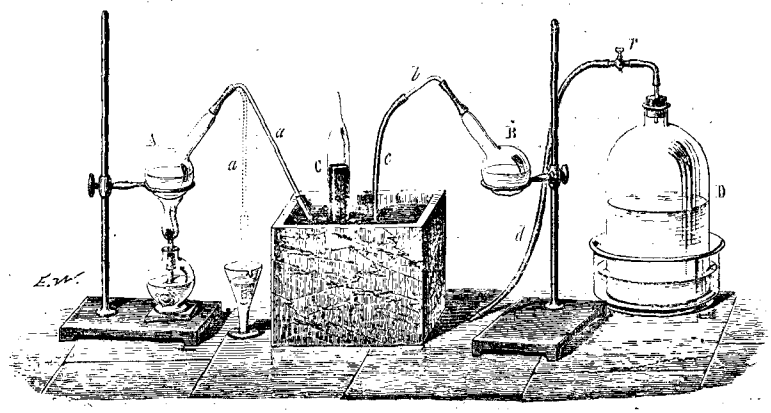


Fig. 74.

lié sur un tube de verre *a* de très-petit diamètre. Ce dernier porte un deuxième tube de caoutchouc vulcanisé, de petit diamètre intérieur, et de 15 centimètres environ de longueur. Il est essentiel que le ballon soit purgé d'air avant la réaction de l'azotate sur le protochlorure de fer ; sinon le bioxyde d'azote serait immédiatement converti, en tout ou en partie, en acide hypoazotique absorbable par la dissolution alcaline de la cloche C. On évapore la dissolution azotique jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un petit volume ; pour qu'il ne se perde pas d'acide azotique pendant l'ébullition, la dissolution doit être alcaline ou au moins neutre. L'air étant chassé, il s'agit d'introduire dans le ballon A le protochlorure de fer et l'acide chlorhydrique : dans ce but on plonge l'extrémité du tube *a* dans un verre contenant du protochlorure de fer dissous dans de l'acide chlorhydrique, puis on éloigne la lampe ; le ballon se refroidissant, le sel de fer est bientôt absorbé. On modère l'absorption à sa guise, en serrant plus ou moins l'extrémité de caoutchouc du tube *a* entre les doigts, et quand il ne reste plus que très-peu de dissolution ferreuse au fond du verre, on y verse de l'acide chlorhydrique qu'on laisse absorber à son tour. Cette addition d'acide est suivie de deux ou trois autres : l'acide est ainsi versé par fractions, afin d'assurer

le lavage du tube *a*. On conçoit que si ce dernier retenait du chlorure de fer, ce sel serait entraîné plus tard dans la cloche C, où il produirait une perte de bioxyde d'azote. Après l'introduction de l'acide, on ferme l'extrémité de caoutchouc du tube *a* en l'engageant dans une pince faite simplement avec un morceau de gros fil de fer plié en deux; on plonge son extrémité dans le mercure de la cuve, et on l'introduit dans la cloche C. On replace la lampe sous le ballon A, pour produire la réaction qui transforme l'acide azotique en bioxyde d'azote, et l'on bouche le tube *c* en retirant la pince. Ici se présente une difficulté apparente : si l'on se hâte de retirer la pince, on est menacé d'une absorption de mercure dans le ballon; si l'on tarde, on doit redouter une explosion. Il est facile d'éviter ce double danger en enlevant la pince dès que la lampe est placée sous le ballon, et en remplaçant son effet par la pression des doigts, afin d'observer si la tendance de la colonne est toujours ascensionnelle; quand cette tendance devient inverse, on peut lâcher l'extrémité de caoutchouc du tube *a*. Sept à huit minutes suffisent pour que la réaction soit complète. Quand elle est terminée, on retire le tube *a* de la cloche C; dans cette dernière, on a introduit d'avance, à l'aide d'une pipette recourbée, un lait de chaux épais et privé d'air par une courte ébullition : le bioxyde d'azote s'y dépouille donc de toute trace de vapeur acide. Il s'agit ensuite de faire passer ce gaz dans le ballon B, où il doit reprendre l'état d'acide azotique. La cloche C se termine par une pointe sur laquelle on devra pouvoir adapter un tube de caoutchouc; le ballon B, de son côté, a un col étiré à la lampe, qui pénètre dans un tube de caoutchouc vulcanisé; celui-ci s'engage à son tour sur un tube de verre *b*, coudé à angle droit, et portant à son extrémité un deuxième tube de caoutchouc *c*, de 10 centimètres de longueur. Le ballon B contient de l'eau pure que l'on fait bouillir jusqu'à ce que l'air soit parfaitement chassé; on adapte ensuite le tube *c* sur la pointe de la cloche, et l'on casse l'extrémité de cette pointe : la vapeur se précipite d'abord dans la cloche; mais bientôt un courant inverse se produit, et le bioxyde d'azote passe dans le ballon. Si l'absorption est trop rapide, on la modère en comprimant le tube *c* entre les doigts; on l'arrête tout à fait quand la chaux arrive dans la cloche à la hauteur du bord du tube *c*, et l'on place sur un tube la pince de fil de fer. La majeure partie du bioxyde d'azote est entrée dans le ballon B; mais il en reste dans les tubes *b*, *c*, et dans le sommet de la cloche. Pour chasser les dernières traces de ce gaz, on introduit, par l'ouverture inférieure de cette cloche, 20 à 30 centimètres cubes d'hydrogène exempt d'oxygène; on fait absorber ce gaz à son tour, puis la pince étant replacée sur le tube *c*, on détache celui-ci de la cloche. Le réservoir d'oxygène D porte un tube de caoutchouc *d*, muni d'un robinet *r*, et terminé par un petit tube de verre que l'on engage dans le caoutchouc *c*; on ouvre le robinet *r*, et l'on enlève la pince. L'oxygène se précipite dans le ballon. On referme le robinet *r*, on sépare les deux tubes *h* et *f*, et l'on

attend un quart d'heure, temps nécessaire pour la complète condensation des vapeurs azotiques. Il reste à doser l'acide avec une liqueur alcaline. La liqueur ayant été titrée comme à l'ordinaire, on multiplie par le rapport $\frac{54}{40}$ des équivalents d'acide azotique et sulfurique, pour transformer le titre obtenu, par rapport à l'acide sulfurique, en sa valeur correspondante.

L'acide azotique a été dosé dans plusieurs espèces de tabacs; nous donnerons ici quelques-uns des résultats obtenus :

		Acide azotique AzO^5 dans la		
		Feuille écôtée.	Côte.	
France	Alsace	0,23	0,46	pour 100 de tabac sec.
	Ille-et-Vilaine	0,48	2,10	id.
	Lot	0,60	2,08	id.
	Lot-et-Garonne	0,90	1,98	id.
	Pas-de-Calais	1,74	5,99	id.
	Nord	1,49	5,00	id.
Algérie	Province d'Alger (*colons*)	0,74	6,10	id.
	Province d'Alger (*Arabes*)	0,14	1,04	id.
Europe	Hollande	2,00	5,12	id.
	Hongrie (*sheghedin*)	0,39	3,11	id.
	Hongrie (*debreczin*)	0,02	0,43	id.
	Macédoine	0,02	0,25	id.
Tabacs exotiques	Maryland	0,09	0,74	id.
	Kentucky	0,97	5,67	id.
	Havane	0,14	0,72	id.
	Brésil	0,08	1,80	id.
	Paraguay	1,80	4,70	id.
	Java	0,02	0,15	id.

L'examen de ce tableau conduit aux observations suivantes :

La côte est toujours beaucoup plus riche en azotates que la feuille; dans certaines côtes, la proportion d'acide azotique est considérable : ainsi, la côte d'un tabac d'Algérie renferme jusqu'à 6 pour 100 d'acide azotique, ce qui correspond à plus de 11 pour 100 d'azotate de potasse.

Il n'existe aucune relation appréciable entre la combustibilité du tabac et la proportion d'acide azotique que contient cette plante; les tabacs qui brûlent le mieux (Brésil, Hongrie, Java, Maryland), sont pauvres en azotates, tandis que des tabacs (Kentucky) riches en azotates brûlent mal.

Les azotates ne sont pas également distribués dans les côtes ou dans les feuilles. La proportion d'azotate diminue dans une côte, de son origine, à son extrémité; elle diminue aussi dans la feuille, de la côte médiane au bord.

Dosage de l'acide acétique. — Lorsqu'un acétate bien neutre, à base de potasse, de soude, d'ammoniaque ou de chaux, est en dissolution dans de l'alcool à 70°, en même temps que de l'azotate de chaux neutre ; de l'acide acétique, ajouté en petit excès dans la liqueur, produit un précipité d'acétate de chaux qui, lavé et calciné, fournit une quantité de carbonate de chaux correspondant exactement à la quantité d'acide acétique. Telle est l'observation sur laquelle est fondé le dosage de cet acide dans le tabac.

Dix grammes de tabac réduit en poudre sont mélangés avec 3 grammes d'acide oxalique pulvérisé, et introduits dans l'allonge d'un distillateur continu. Après avoir mis de la chaux éteinte dans le ballon de cet appareil, on épuise par l'éther. Quand l'opération est terminée, le ballon renferme de l'oxalate, de l'acétate, du malate, du citrate, du résinate de chaux; de petites quantités de chlorure de calcium, d'azotate de chaux et un grand excès de chaux. Ce mélange est jeté sur un filtre et lavé avec de l'éther. On le fait tomber ensuite dans une capsule où on le délaye avec de l'alcool bien exempt d'acide acétique. La masse fluide ainsi obtenue est versée sur le filtre qui a déjà servi et lavée avec de l'alcool; la liqueur filtrée contient l'acétate de chaux, une petite quantité d'azotate de chaux, de chlorure de calcium et de résinate de chaux. On évapore ; le résidu est repris par de l'eau distillée ; on l'amène à une neutralité parfaite en saturant la dissolution par l'acide carbonique et en la faisant bouillir : le carbonate de chaux qui s'est produit est enlevé par la filtration, et la liqueur est étendue avec de l'alcool. On procède alors au dosage par l'acide acétique.

Nous citerons plus loin quelques-uns des résultats obtenus par cette méthode.

Dosage des acides malique, citrique et oxalique. — On arrose 10 grammes de tabac réduit en poudre avec 3 grammes d'acide sulfurique étendus de 15 centigrammes d'eau distillée. La masse, réduite en bouillie épaisse, est mélangée avec de la ponce en fragments, qui sert à la rendre moins compacte ; on l'introduit ensuite dans l'allonge d'un distillateur continu dont le ballon contient de la chaux éteinte, et on l'épuise par l'éther. Au bout de cinq à six heures, ce dissolvant a entraîné la totalité des acides malique, citrique et oxalique, et le ballon renferme un mélange de malate, de citrate, d'oxalate, d'acétate, d'azotate, de sulfovinate, de phosphovinate, de phosphate, de résinate de chaux, de chlorure de calcium et de chaux en excès. On jette ce mélange sur un filtre et on le lave avec de l'alcool. Après ce lavage, il ne reste sur le filtre que le malate, le citrate, l'oxalate, le phosphate, le résinate de chaux et la chaux en excès. On lave alors avec de l'eau pure et chaude : le malate, le citrate de chaux et une petite quantité de chaux se dissolvent, tandis que le phosphate, l'oxalate de chaux, la résine et de la chaux restent sur le filtre.

Il devient alors facile de doser l'acide oxalique : on dissout le précipité resté sur le filtre en l'arrosant avec de l'acide chlorhydrique étendu; la dissolution est ensuite neutralisée par l'ammoniaque, qui produit un précipité composé d'oxalate, de phosphate et de résinate de chaux. Après quelque temps de repos, on acidule la liqueur avec de l'acide acétique, pour dissoudre le phosphate et le résinate; on filtre et on lave. On obtient ainsi de l'oxalate de chaux, qu'on calcine pour déduire du poids du carbonate de chaux qui se produit le poids de l'acide oxalique.

L'acide malique et l'acide citrique, restés dans la liqueur à l'état de sels de chaux, sont traités par le carbonate d'ammoniaque, qui les convertit en malate et en citrate d'ammoniaque.

La liqueur filtrée est soumise à la concentration; on y verse ensuite, en l'agitant sans cesse, une dissolution d'acétate de plomb très-étendue qui précipite d'abord l'acide citrique. Pour reconnaître l'instant où la précipitation de cet acide est complète, on s'appuie sur l'observation suivante : le citrate de plomb est très peu soluble dans l'acide acétique étendu, qui dissout facilement, au contraire, le malate de plomb. On devra donc fractionner les additions d'acétate de plomb, enlever après chacune d'elles, au moyen d'une pipette, 1 centimètre cube de la liqueur clarifiée par le repos, ajouter quelques gouttes d'acétate de plomb dans cette petite portion de liquide, et constater si l'acide acétique ordinaire dissout ou non le précipité qui s'est formé. Quand le précipité disparaît, il ne reste plus d'acide citrique dans la liqueur. Le citrate de plomb est jeté sur un filtre et lavé avec une petite quantité d'eau. On le dessèche ensuite dans une étuve, et l'on détermine la proportion de matière organique qu'il renferme, en opérant comme s'il s'agissait de déterminer la capacité de saturation d'un acide organique, au moyen de son sel de plomb.

La liqueur filtrée contient encore l'acide malique. On précipite cet acide par l'acétate de plomb en excès. Au bout de quelques heures, on ajoute de l'alcool, afin de rendre le malate de plomb tout à fait insoluble ; on filtre, on lave le sel avec de l'alcool à 50°, et on le soumet à la dessiccation.

La proportion de matière organique que ce sel renferme est déterminée par le procédé qui a été employé pour doser l'acide citrique.

Dosage de l'acide pectique. — Le seul procédé qu'on ait pu trouver jusqu'ici pour doser l'acide pectique consiste à extraire cet acide du tabac comme nous l'avons dit, mais en s'entourant de précautions minutieuses pour n'en pas perdre. Cette méthode ne comporte pas une grande exactitude, à cause de la longueur et de la multiplicité des opérations. On ne doit compter que sur une approximation de 1/10e, et encore faut-il que l'acide pectique se trouve en quantité notable dans le tabac. C'est, du reste, ce qui a presque toujours lieu; certains tabacs (lot, lot-et-garonne) en contiennent plus de 10 pour 100.

Dosage des matières azotées. — Les matières azotées du tabac, étant à peine connues, ne peuvent être dosées qu'en masse : on traite par l'acétate de cuivre les dissolutions obtenues en épuisant successivement le tabac par l'eau, les acides et les alcalis étendus. Les précipités sont réunis sur un filtre taré, lavés avec de l'eau pure, séchés à l'étuve, pesés et soumis à la calcination. En retranchant du poids total de ces précipités celui de l'oxyde de cuivre qui reste après la combustion, on a précisément le poids des matières organiques azotées.

Dosage des résines. — Ces substances se trouvent en totalité dans les extraits éthéré et alcoolique du tabac; leur insolubilité dans l'eau permet de les séparer de ces extraits suffisamment concentrés par l'évaporation.

Dosage de la matière cellulosique. — La matière cellulosique est le résidu qu'on obtient en épuisant successivement le tabac par l'eau, l'éther, l'alcool, l'acide chlorhydrique affaibli et la potasse en dissolution étendue.

Pour la doser, on la recueille dans un filtre taré, on la sèche à l'étuve et on la brûle après l'avoir pesée, afin de déduire de son poids celui de la silice dont elle est toujours accompagnée.

La proportion de matière cellulosique varie dans les tabacs de 6,50 à 11 pour 100; elle est maxima dans les tabacs fins, à tissu serré ; elle est minima, au contraire, dans les tabacs corsés, à tissu épais.

FABRICATION DU TABAC.

Dans les manufactures de la régie, le travail est réparti entre plusieurs divisions chargées d'attributions spéciales. La première prépare les feuilles pour toutes les fabrications ; chacune des autres divisions fabrique l'un des produits suivants :

Tabacs à priser, ou râpés parfaits ;
Rôles à mâcher, à fumer, carottes diverses ;
Tabacs à fumer, ou scaferlatis ;
Cigares divers.

PRÉPARATION GÉNÉRALE DES FEUILLES.

Les feuilles doivent toujours subir une préparation préalable. Elles sont d'abord séparées les unes des autres, et triées. Après avoir reçu leur destination, elles sont pour la plupart *mouillées*. Cette opération est nécessaire dans presque tous les cas : elle donne aux feuilles qui doivent être converties en tabacs à priser la faculté de fermenter ; la *mouillade* donne aux feuilles qui sont destinées à la fabrication des tabacs à fumer et à mâcher la souplesse, sans laquelle les manipulations occasionneraient

beaucoup de débris. La mouillade s'exécute dans des salles dallées, divisées en travées; les feuilles y sont étalées par couches minces les unes au-dessus des autres et arrosées au fur et à mesure avec de l'eau salée. On profite de la mouillade pour effectuer souvent un premier mélange des feuilles. La proportion et le degré de salure de l'eau ajoutée varient suivant la destination et la nature des tabacs : on mouille à 21 pour 100 d'eau salée à 12° Baumé pour la poudre, à 28 pour 100 d'eau salée à 6° pour les scaferlatis; à 20 pour 100 pour les rôles, à 8 pour 100 d'eau pure pour les cigares.

Les manipulations préparatoires se bornent là pour les feuilles destinées à la poudre, aux rôles et aux cigares. Quant aux feuilles pour scaferlatis, la plupart subissent une dernière opération, l'*écôtage*, qui a pour objet d'enlever à chaque feuille la portion de la côte excédant une certaine grosseur. Ce genre de travail est confié à des femmes. Ces mêmes ouvrières sont chargées d'écôter à sec, c'est-à-dire avant la mouillade, certaines espèces de feuilles indigènes, lot, lot-et-garonne, nord, entrant dans la composition de la poudre, et dont les côtes sont très-fortes.

FABRICATION DU TABAC A PRISER.

On choisit de préférence, pour fabriquer la poudre, les tabacs gras et corsés, comme le virginie, et les tabacs forts, tels que le nord, le lot, le hollande. Le premier donne l'arome, les derniers produisent le montant.

Au sortir de la mouillade, les feuilles sont hachées par des machines dont on aura une idée suffisante en se représentant deux roues verticales, parallèles, reliées par des lames tranchantes, à surface hélicoïdale, et un cylindre cannelé disposé devant elles à l'extrémité d'un canal de bois rempli de feuilles. Dans son mouvement de rotation, le cylindre entraîne le tabac sur le passage des lames. La longueur de la coupe est d'environ 10 millimètres. Les feuilles étant hachées de la sorte, on en forme des masses rectangulaires de 4 mètres de haut sur 4 à 5 de large et 6 à 7 de profondeur, du poids de 40 à 50,000 kilogrammes. La fermentation ne tarde pas à s'y établir; les phases en sont variables. Dans certaines masses, la température s'élève lentement jusqu'à 60°, limite qu'elle ne dépasse pas; dans d'autres, elle monte rapidement et atteint souvent de 75° à 80°, au bout de trois mois, quelquefois moins. La marche de la fermentation dépend surtout de la composition des masses : elle est rapide, quand les masses renferment une forte proportion de virginie ou de bons tabacs indigènes; elle est faible, quand elles contiennent des tabacs légers, des débris. Le printemps et l'automne sont les saisons les plus favorables pour la construction des masses. L'état de l'atmosphère agit aussi sur elles; il n'est pas rare, à la suite d'un orage, de voir *partir* des masses qui jusqu'alors avaient été en retard.

La fermentation n'est pas identique dans les diverses parties d'une masse : elle est nulle au pied, faible à 1 mètre de hauteur, très-sensible à

2 mètres ; elle atteint son maximum aux jonctions des masses et aux angles antérieurs, à 50 ou 60 centimètres de la surface supérieure. A cette hauteur, la masse présente, quand on la coupe, un *cordon* de parties d'autant plus noires que la fermentation a été plus active. Il n'est pas rare de trouver des portions complétement carbonisées ; certains fabricants aiment à en rencontrer de petites quantités, car c'est un signe de bonne fermentation. La figure 75 représente la section verticale

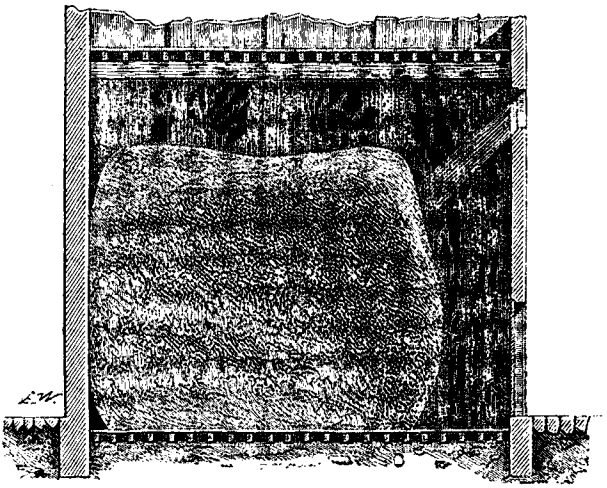


Fig. 75.

d'une masse fermentée : on y a représenté les degrés de fermentation par les tons des ombres.

Les ouvriers de Paris ont, dans leur langage expressif, représenté nettement l'action de la fermentation : ils appellent *bouilli* tout tabac fort fermenté en noir, mais non carbonisé ; ce dernier est désigné par l'épithète de *rôti*.

On peut dire que l'on doit chercher à produire la plus grande proportion de bouilli et la moindre de rôti dans une bonne fermentation.

Les masses exigent une surveillance attentive. Parfois les tassements produisent des fentes par lesquelles l'air peut arriver jusqu'aux endroits les plus chauds : de là les *coups de feu*, c'est-à-dire la production du carbonsé. On bouche ces fentes avec du tabac. Parfois encore la température s'élève à 80°, et même au delà, ce qui force à pratiquer des tranchées qui mettent à nu les parties trop échauffées.

Les produits de la fermentation sont fort complexes et ont été peu étudiés. Les parties noires dégagent beaucoup d'acide acétique ; le dessus de la masse et la partie inférieure ont une forte odeur d'ammoniaque mêlée de nicotine : d'où l'on peut conclure que la décomposition attaque d'abord les matières azotées contenues en très-forte proportion dans le

tabac, puis, à mesure que la température s'élève, les sels organiques qui donnent naissance à des carbonates, et enfin les parties ligneuses elles-mêmes. Une partie de la nicotine disparaît, soit en se décomposant, soit en se volatilisant, entraînée par le carbonate d'ammoniaque.

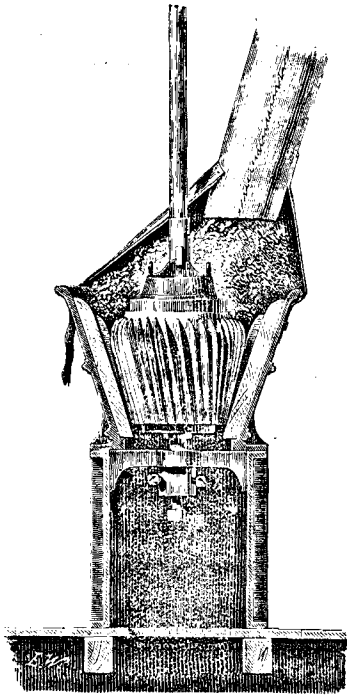


Fig. 76.

Les parties noires, quand elles sont refroidies, possèdent une odeur douce et éthérée, qui rend probable la formation d'un éther composé à acide organique, peut-être de l'éther acétique; en distillant avec de l'eau du tabac noir, on a isolé quelques gouttes d'une substance liquide incolore, douée de la même odeur que le tabac des masses.

Au bout de cinq à six mois, la température des masses est en général stationnaire ou décroissante. On les démolit alors, de peur qu'une fermentation prolongée, venant à épuiser le tabac, ne le rende inapte aux fermentations qu'il doit encore subir; on procède ensuite au *râpage.* Cette opération, qui nécessitait autrefois l'emploi d'un nombre considérable d'ouvriers râpeurs, s'exécute aujourd'hui à l'aide de moulins semblables à de grands moulins à café (*fig.* 76). Le corps du moulin est conique, et armé de lames de fer assez voisines les unes des autres et disposées suivant des génératrices de cône; la noix est également munie de lames inclinées à 30° sur les premières; elle reçoit un mouvement alternatif de va-et-vient d'un axe vertical qui la traverse, et s'appuie sur un contre-poids. Trois moulins sont chargés de dégrossir le tabac, les autres achèvent la trituration. Ils sont disposés sur une même ligne et reçoivent le tabac de l'étage supérieur par de larges boyaux de toile, et le laissent tomber après le broiement sur une toile sans fin, qui transporte tout ce qu'elle reçoit dans un réservoir; de là une noria élève le tabac pour le verser sur un plan incliné qui le distribue à plusieurs tamis à mouvement circulaire. Ceux-ci séparent le fin, qui prend le nom de *râpé sec;* ce qu'ils rejettent est reversé dans les moulins à l'aide d'une vis d'Archimède.

Le râpé sec possède une odeur douce et peu de montant. Son nom indique qu'il contient peu d'eau, relativement au tabac complétement fabriqué; en effet, l'eau égouttée lors de la mouillade s'est perdue en grande partie pendant la fermentation en masse et le râpage. Il est jau-

nâtre, et ressemble assez peu au tabac en poudre livré à la consommation. C'est la *fermentation en case* qui doit lui donner la couleur, le montant et le parfum qu'exige le consommateur.

La fermentation en case est encore précédée d'une mouillade à l'eau salée, de telle sorte que le râpé sec, qui prend alors le nom de *râpé parfait*, acquiert environ 28 pour 100 d'humidité. Après un tamisage, dont le but est de répartir uniformément l'humidité, on le renferme dans des *anses* de bois de chêne, pouvant contenir de 25 à 50,000 kilogrammes. Le tabac subit dans ces cases une fermentation de neuf à dix mois, pendant laquelle la température maxima au centre de la case s'élève vers 50° ou 55°. Le tabac noircit et prend du montant, en devenant ammoniacal, mais le parfum est encore masqué par un goût aigre, qu'on attribue à une fermentation insuffisante.

On transvase alors le tabac dans une nouvelle case, autant pour mélanger les portions inégalement fermentées, que pour ranimer le *travail* du tabac. Au bout de deux mois environ, on transvase une deuxième fois dans le même but. Un troisième transvasement est souvent jugé nécessaire pour obtenir la couleur, le montant et le goût désirables. Lorsque les cases sont arrivées *à maturité*, on porte le tabac dans une grande salle dont le plancher et les murs sont recouverts de bois, et qui peut contenir jusqu'à 350,000 kilogrammes de poudre. Après un séjour de six semaines au plus, pendant lequel les goûts se sont fondus et uniformisés, on tamise le tabac et on le met en barils. La fabrication est terminée, après une durée de dix-huit à vingt mois.

Nous voudrions placer ici une théorie des fermentations en masse et en case du tabac. Malheureusement cette question si intéressante a échappé jusqu'à présent à l'attention des chimistes ; ce n'est que depuis quelques années qu'on l'étudie au laboratoire de la manufacture de Paris ; ne pouvant présenter encore des résultats complets, nous nous bornerons à citer les plus importants de ceux qu'on a obtenus jusqu'ici.

L'air joue un rôle très-important dans la fermentation du tabac : l'analyse des gaz confinés dans une masse a montré que l'oxygène est totalement absorbé, et remplacé, à très-peu près, par son volume d'acide carbonique. Cette combustion de l'oxygène, cause principale de la chaleur observée pendant la fermentation, permet d'expliquer la position des maxima de fermentation dans une masse. Ceux-ci, en effet, doivent avoir lieu aux endroits les plus accessibles à l'air, pourvu que la chaleur produite puisse être conservée par le tabac. Les parties superficielles d'une masse, les mieux placées quant à l'accès de l'air, perdent trop vite la chaleur due à l'action de l'air pour devenir le siége d'une fermentation active ; mais celles qui sont placées à 50 centimètres environ des surfaces, sont protégées contre le refroidissement, et reçoivent d'ailleurs en quantité suffisante l'air extérieur ; elles fermentent donc avec d'autant plus d'énergie que l'air leur arrive plus facilement, ce qui a lieu aux jonctions des masses et aux angles antérieurs. Mais la fermentation est faible ou

nulle au centre de la masse, qui ne reçoit guère que de l'air brûlé, et au pied, où le tabac est très-pressé, et où la circulation de l'air est par suite très-gênée.

Il est possible de réaliser en petit, dans un vase clos, la fermentation en masse et en case, et d'étudier, dès lors, non-seulement l'action de l'air, mais aussi les modifications que subit le tabac. L'appareil employé à la manufacture de Paris sera suffisamment compris après la description suivante. Le tabac est enfoncé dans un pot cylindrique de grès, de 10 litres environ, dont les fonds portent chacun une tubulure. Ce pot est placé verticalement dans un cylindre de métal, rempli d'eau, entretenue, au moyen d'un thermo-régulateur, à une température invariable. Un gazomètre fournit et mesure l'air, qui est conduit par des tubes dans la tubulure inférieure du pot; un autre gazomètre reçoit et mesure les gaz sortant par la tubulure supérieure; plusieurs appareils semblables fonctionnent en même temps, en sorte qu'on peut étudier la fermentation d'un même tabac dans des conditions fort diverses. Ce procédé d'expérimentation a donné d'utiles renseignements sur le rôle de l'air dans la fermentation, et la possibilité de réduire beaucoup la durée des masses et des cases. Dans une première série d'expériences faites avec quatre appareils contenant un même tabac préparé comme celui qui va être mis en masse, on a fait varier les températures, qui étaient de 70° pour le pot n° 1, de 60° pour le n° 2, de 50° pour le n° 3, de 40° pour le n° 4, toutes les autres conditions de la fermentation étant égales d'ailleurs. L'analyse montra que l'air qui avait traversé le n° 1 était totalement dépourvu d'oxygène; celui qui avait passé dans le n° 2 en contenait des traces; celui qui avait passé sur le n° 3 en renfermait de 4 à 6 pour 100; enfin, celui qui sortait du n° 4 en contenait de 10 à 12 pour 100. Ainsi, l'air était d'autant mieux brûlé que la température était plus élevée. Au bout de quarante jours, on a mis à fin l'expérience, et l'on a vu que le tabac n° 1, fermenté à 70°, et traversé journellement par un volume d'air égal à son propre volume, était exactement pareil au tabac le plus avancé d'une masse ordinaire. Le n° 2 était suffisamment fermenté, mais moins que le premier; le n° 3 l'était encore moins que le n° 2, et le n° 4 avait à peine travaillé. La fermentation avait donc été proportionnée au degré de température; et, grâce au courant d'air, elle s'était accomplie en quarante jours, tandis qu'elle dure de quatre à six mois dans les manufactures.

Dans une deuxième série d'essais, on maintint la température des quatre pots à 70°, et l'on fit varier les quantités d'air. Le n° 1 fut journellement traversé par un volume d'air égal à celui du tabac; un même volume passa sur le n° 2, mais une fois seulement en deux jours; le n° 3 reçut ce même volume une fois en quatre jours; le n° 4 fut préservé du contact de l'air. Après quarante jours, on termina l'expérience, et l'on constata que le degré de fermentation, très-avancée dans le n° 1, et nulle dans le n° 4, était proportionné aux quantités d'air qui avaient traversé les tabacs.

Ces résultats conduisirent à faire en grand l'essai (sur 20,000 kilogr.) d'une fermentation accélérée par des dispositions qui permettaient de diriger la circulation de l'air dans la masse. En six semaines, on obtint un tabac très-aromatique, arrivé à un degré de fermentation convenable et très-égale.

Le dosage de la nicotine, effectué sur trois échantillons de tabacs fabriqués à quatre mois d'intervalle, a donné les nombres suivants :

2,09 2,01 2,10

représentant la quantité pour 100 de nicotine contenue dans le tabac sec. Or, les mélanges de feuilles qui avaient servi à la fabrication de ce tabac renfermaient primitivement de 5 à 6 pour 100 de nicotine. La fermentation fait donc perdre au tabac les deux tiers de sa nicotine; cette perte est peut-être utile, sinon la poudre aurait trop de force : peu de personnes, en effet, peuvent supporter, sans éprouver des maux de tête, le virginie pur. Ce tabac est soumis à une fermentation incomplète, afin de lui conserver son parfum de feuilles; il contient donc plus de nicotine que les autres.

On a essayé de déterminer à quel état se trouve la nicotine qui a échappé à la destruction.

Quand on épuise par l'éther du tabac en feuilles, ce liquide ne se charge que de quelques traces de nicotine, parce que cette base se trouve dans le tabac à l'état de sel insoluble dans l'éther.

Le tabac fabriqué se comporte autrement. L'éther le dépouille totalement de la nicotine qu'il contient, et à tel point, qu'après avoir été traité par l'éther, il n'offre que la saveur franche du sel marin. L'éther possède une réaction basique très-sensible. Il ne faut pas croire cependant que la nicotine est libre dans le tabac en poudre, car la dissolution éthérée n'exige, pour être neutralisée, qu'une quantité d'acide sulfurique correspondant à 0,59 pour 100 de nicotine ; or, le tabac en poudre en contient 2 pour 100. La plus grande partie de la nicotine s'y trouve à l'état de sel soluble dans l'éther: la nicotine a donc changé d'acide pendant la fermentation. En effet, on retrouve dans la dissolution éthérée un acide possédant tous les caractères de l'acide acétique; et l'on s'est assuré que l'acétate de nicotine est très-sensiblement soluble dans l'éther.

Ainsi la nicotine se trouve, dans le tabac en poudre, en grande partie à l'état d'acétate, et le reste est à l'état libre; ou bien la nicotine, en totalité, est à l'état de sous-sel.

Les sels de nicotine sont presque dénués d'odeur : même à l'état de liberté, cette base, en raison de sa faible volatilité, à la température ordinaire, répand fort peu de vapeurs. Cependant il est certain que l'odeur de la poudre doit en grande partie son montant à la nicotine. Cette contradiction apparente s'explique aisément, quand on considère que le tabac en poudre dégage incessamment des vapeurs ammoniacales provenant soit de la décomposition lente des sels ammoniacaux, soit de

la présence des carbonates à base fixe qui, par une substitution d'acides, donnent lieu à une production de carbonate d'ammoniaque : ces vapeurs ammoniacales entraînent de la nicotine, et l'ensemble produit ce qu'on appelle le *montant* du tabac.

Il faut bien distinguer ce que nous avons nommé le *montant*, de ce qu'on appelle la *force* et le *parfum* du tabac. Le montant s'apprécie à l'odeur, la force aux effets que produit le tabac après la prise. La force est due à la nicotine. Un tabac peut avoir beaucoup de montant, s'il renferme beaucoup de sels ammoniacaux, et peu de force, s'il est faible en nicotine. Le contraire a lieu pour le virginie. Ce tabac, qui a peu fermenté, renferme peu d'ammoniaque et a peu de montant, mais comme il contient beaucoup de nicotine, il a beaucoup de force. La nicotine se dissimule à l'odorat et se manifeste après l'absorption par la muqueuse du nez. Le parfum, probablement indépendant de l'ammoniaque et de la nicotine, est l'odeur douce dont sont doués au plus haut point les tabacs de Virginie, et qui se développe surtout pendant la fermentation en masse.

Quelques dosages d'ammoniaque dans les tabacs à divers degrés de fermentation ont conduit à des résultats imprévus.

Une masse fermentée a été échantillonnée en divers endroits au moment de sa démolition :

L'échantillon pris à $0^m,30$ du sol contenait..	0,767	d'ammoniaque pour 100 de tabac supposé sec. — Moyenne, 0,727.
— $1^m,75$ (bouilli).....	0,617	
— $0^m,80$ de la surface supérieure	0,649	
— $0^m,20$ de la surface supérieure	0,875	

Le même tabac, avant la fermentation, avait donné en moyenne 0,065.

On a échantillonné aussi des râpés secs et des tabacs fermentés en case; on a trouvé :

Dans un râpé sec..... 0,709 Dans un autre râpé sec.. 0,652	Moyenne, 0,68 pour 100.
Dans la première mise en case.....	0,691 pour 100.
Dans la deuxième.....	0,784
Dans la troisième.....	0,660
Dans la quatrième.....	0,654
Râpé parfait, mis en tonneaux.....	0,644

En examinant ces nombres, on arrive facilement aux conclusions suivantes : La proportion d'ammoniaque varie dans les diverses parties d'une masse, mais dans des limites assez bornées : elle paraît minima là même où la fermentation est maxima, et inversement. Ce résultat, à

première vue anormal, s'explique bien quand on considère que la température est élevée dans les parties de la masse où la fermentation est active, et que, par suite, l'ammoniaque produite y acquiert une tension plus forte, se dégage de proche en proche, et tend à se réfugier dans les parties les plus froides.

La proportion d'ammoniaque varie peu, durant toute la période de la fermentation en case, et, chose remarquable, le tabac fabriqué, dont l'odeur accuse un dégagement continu de vapeurs ammoniacales, ne contient pas plus d'ammoniaque que le tabac en feuilles dont il provient; ce qui prouve que l'excès d'ammoniaque produite pendant la fabrication a été emporté par l'atmosphère ambiante.

Les résultats fournis par des dosages d'acide acétique sont, mieux que les précédents, d'accord avec les idées reçues parmi les fabricants. Ils ont montré que l'acide acétique, en faible proportion dans les tabacs en feuilles, croît pendant toute la durée de la fermentation. Ainsi on a trouvé :

Dans les râpés secs.....	1,0	d'acide acétique pour	100 de tabac sec.
Dans les tabacs de premières cases.	1,3	id.	id.
— deuxièmes.....	1,8	id.	id.
— troisièmes	2,4	id.	id.
— quatrièmes.....	2,8	id.	id.

Malgré l'augmentation continuelle de la quantité d'acide acétique, le tabac finit cependant par prendre une réaction alcaline : cela tient à ce que la fermentation, tout en produisant de l'acide acétique, détruit d'autres acides organiques, et qu'ainsi la somme des acides, malgré l'accroissement que semble lui apporter l'acide acétique, diminue en réalité. On a prouvé, en effet, que les tabacs non fermentés contiennent une proportion plus forte d'acide malique, d'acide citrique et d'acide pectique que les tabacs qui ont éprouvé la fermentation.

On a dosé encore les résines et la matière cellulosique avant et après la fermentation. Il a été reconnu que pendant le long travail de la fabrication, les résines vertes deviennent jaunes, sans varier sensiblement de proportion, et que la quantité de matière cellulosique diminue à peine : ainsi, un tabac en feuilles contenant 8 pour 100 de matière cellulosique en renferme encore 7 pour 100 après vingt mois de fermentation.

Les variations que subissent les proportions de matières azotées pendant la fermentation sont encore inconnues; mais on peut assurer que ces matières se modifient profondément, puisque c'est d'elles que provient toute l'ammoniaque qui se dégage incessamment des masses et des cases.

Parmi les substances minérales, une seule, l'acide azotique, pourrait subir quelque altération. On a constaté, en effet, que le jus de tabac en putréfaction décompose cet acide, de façon à produire du protoxyde d'azote presque pur ; mais il a été reconnu que, pendant toute la durée

de la fermentation en case ou en masse, les azotates n'éprouvent aucune altération, comme le montrent les dosages suivants :

Tabac d'une masse fermentée.....	0,74	d'acide azotique pour	100 de tabac sec.
Tabac d'une case de première fermentation.	0,73	id.	id.
— deuxième.....	0,70	id.	id.
— troisième.....	0,72	id.	id.
— quatrième.....	0,72	id.	id.

En résumé, la fermentation paraît avoir pour but, dans la fabrication du tabac à priser : la formation de l'huile essentielle dont l'odeur entre pour beaucoup dans le parfum du tabac; la destruction d'une partie de la nicotine, destruction sans laquelle le tabac aurait une action trop énergique sur l'économie; l'apparition du caractère alcalin, grâce à la décomposition partielle des acides malique, citrique, pectique; la nicotine, libre alors, dégage incessamment des vapeurs accompagnées d'ammoniaque, et produit le *montant;* enfin, la transformation des matières azotées en ammoniaque (qui répare les pertes continuelles de ce corps, que l'atmosphère fait subir au tabac) et en corps noirs, auxquels le tabac doit sa couleur brune recherchée des consommateurs.

Tout en reconnaissant que les expériences qui peuvent établir la théorie de la fermentation du tabac sont encore incomplètes, on voit cependant qu'en s'appuyant sur les faits bien constatés, on peut expliquer les principaux phénomènes qui caractérisent cette opération importante.

On sait depuis longtemps que le tabac à priser contient du plomb lorsqu'il a été conservé dans des vases de ce métal. Le fait a été signalé par M. A. Chevallier, en 1831, et confirmé depuis par M. Otto. L'attention a été rappelée sur ce point par M. Lintner en 1859. Ce chimiste a reconnu qu'une feuille de plomb et une autre d'étain, renfermées pendant quatre semaines avec de la poudre de tabac, avaient perdu, la première, 4,92 pour 100, et la seconde, 2,71 pour 100 de leur poids; elles étaient perforés d'une multitude de petits trous.

Le tabac à priser, emballé dans des feuilles de plomb, ronge peu à peu ce métal, et en prend des proportions suffisantes pour occasionner un véritable empoisonnement; le tabac conservé dans des feuilles d'étain n'en est pas moins plombifère, sans doute, parce qu'il emprunte ce métal à la soudure. On ne remédie pas au mal en employant des feuilles de plomb recouvertes de papier, ce dernier devenant lui-même plombifère et cédant ensuite le métal au tabac avoisinant : ainsi, du papier seul employé dans ce but devient, en peu de temps, plombifère au point de noircir dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré.

Le meilleur moyen d'éviter cet inconvénient est de se servir de papier enduit de cire, de gutta-percha ou d'une substance résineuse.

(MM. Buchner, Pettenkofer et Kaiser.)

FABRICATION DES ROLES.

Cette fabrication, d'une médiocre importance, fournit des produits de deux sortes, consommés surtout dans les ports de mer : ce sont les *rôles ordinaires* et les *rôles menu-filés*.

Les rôles ordinaires sont de véritables cordes de feuilles de tabac préalablement mouillées et écôtées, dont les unes (nord, lot, lot-et-garonne) forment l'intérieur, et les autres (virginie) l'enveloppe ou *robe*. Pendant que le rôleur dispose l'intérieur dans la robe, un enfant tourne un rouet auquel est fixée l'extrémité du *filé*, de façon à lui donner le degré convenable de torsion ; le filé est ensuite enroulé par kilo autour de mandrins et pressé fortement pour acquérir une forme cylindrique, puis lié.

On n'emploie pour les rôles menu-filés que des feuilles de virginie de qualité supérieure. Chaque fileur écôte complétement son tabac, et obtient ainsi des demi-feuilles qu'il taille en rôles d'égale largeur, dont il fait, à l'aide d'un rouet que lui-même fait tourner, un filé de 4 millimètres d'épaisseur environ. Celui-ci est enroulé par poids de 1 hecto ou de 1/2 hecto, puis pressé.

FABRICATION DES TABACS A FUMER, OU SCAFERLATIS.

Nous avons déjà parlé des manipulations que subissent les feuilles destinées à cette fabrication. Après avoir été triées, mouillées, écôtées, elles sont hachées au moyen de machines (*fig.* 77), dont les pièces principales sont :

Deux systèmes de rouleaux horizontaux, l'un au-dessus de l'autre. Ces rouleaux sont tous reliés par des roues dentées qui leur communiquent un mouvement identique.

Un couteau se mouvant dans des glissières verticales, et mis en mouvement au moyen d'une bielle par un axe coudé. L'arête de ce couteau est oblique par rapport à la direction de son mouvement, ce qui favorise beaucoup son attitude à couper nettement.

Deux toiles sans fin placées chacune sur l'un des systèmes de rouleaux. Elles reçoivent dans leur intervalle les feuilles de tabac, les pressent et les conduisent sous le couteau ; leur intervalle à l'entrée du tabac est double de leur intervalle à sa sortie.

Un excentrique fixé à l'axe coudé, qui agit sur une roue de rochet adaptée à l'un des rouleaux. Pendant que le couteau remonte, il imprime à la roue de rochet un léger mouvement qui, par l'intermédiaire des rouleaux et des toiles, se communique au tabac, et le fait marcher en avant de 1 ou 2 millimètres, suivant la largeur de coupe adoptée ; en descendant, le couteau sépare la tranche qui dépasse le plan où il se meut.

A chacune de ces machines est préposé un ouvrier chargé d'introduire le tabac entre les toiles. Une machine peut hacher 1000 kilogrammes par jour.

Du *hachage*, le tabac passe à l'atelier des *fours à torréfaction*, qui sont de longues tables horizontales formées par des tuyaux de cuivre juxtaposés, dans lesquels circule de la vapeur chauffée à 120°. On étale le tabac sur les tables, en le remuant sans cesse pendant vingt minutes. La torréfaction a pour but de dépouiller le tabac de son excès d'humidité,

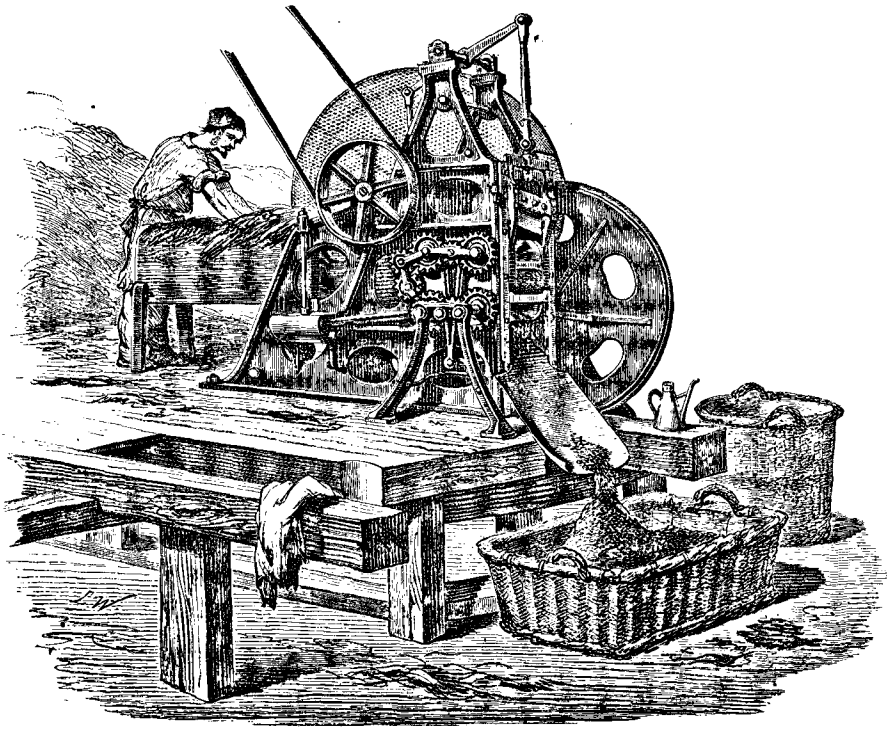


Fig. 77.

et de lui faire acquérir le *frisé* qu'une dessiccation à l'air libre ne lui donnerait pas.

Les premiers fours de torréfaction à feu nu, que l'Administration des tabacs a fait exécuter, se composaient de plaques de fonte en tôle, placées à la suite les unes des autres, reposant sur deux murs de briques; le foyer était à l'une des extrémités; la fumée parcourait toute la longueur des plaques et se rendait ensuite dans la cheminée. Mais, par cette disposition, la température des plaques était très-irrégulière, l'opération exigeait beaucoup de soin de la part des ouvriers et l'on perdait beaucoup de chaleur.

M. Rudler a fait construire des fours qui n'offrent aucun de ces inconvénients et qui servent en même temps à brûler les côtes de tabac dont on ne fait aucun usage, et que l'on doit détruire, afin qu'elles ne deviennent pas un élément de fraude. Cette dernière condition était

facile à remplir, du moins en brûlant complétement la fumée, parce que les côtes de tabac, renfermant beaucoup d'eau et de sels, s'enflamment difficilement. Mais la combustion de la fumée doit absolument être complète; car, lorsqu'elle ne l'est pas, il en résulte dans le voisinage une odeur insupportable. La figure 78 représente une coupe longitudinale et une coupe horizontale; la figure 79, une coupe verticale. —*a*, foyer à houille; *b*, foyer à côtes de tabac; *c*, partie des carneaux où se réunissent les flammes des deux foyers; *d*, *d*, *d*, *d*, carneaux parcourus par l'air brûlé; *g*, *g*, bassin de fonte, composé de trois parties : sur ce bassin est boulonnée une grande plaque de tôle *h*, *h*, qui sert à la torréfaction du tabac; cette plaque est terminée à un bout par une plaque de fonte sur laquelle est fixée la cheminée *f*. La cheminée est composée de deux cylindres concentriques, dans l'intervalle desquels circule de l'air qui, après s'être échauffé, alimente un séchoir placé à un étage

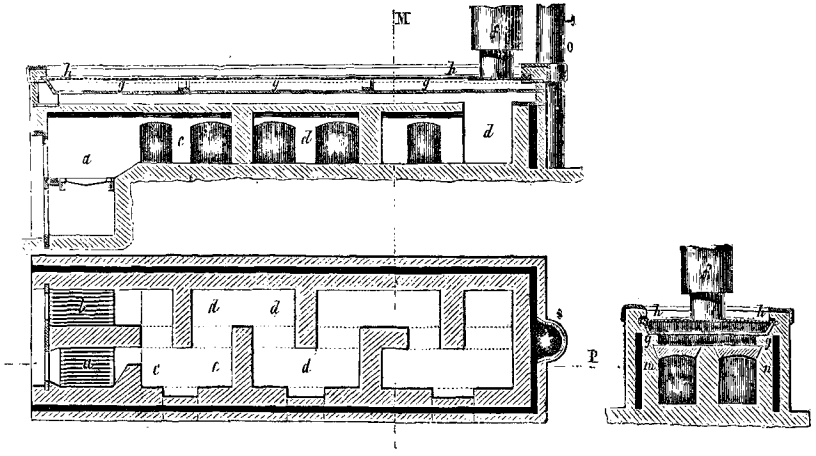


Fig. 78. *Fig.* 79.

supérieur. Le bassin de fonte *g*, *g*, est appuyé sur des murs de briques *m* et *n*, qui renferment un espace vide, dans lequel de l'air s'échauffe et s'écoule par le tube O. Pour mettre cet appareil en train, on allume le foyer à houille; lorsqu'il est en pleine activité et que la plaque de torréfaction a atteint 120° à 150°, on commence la combustion des côtes et le travail de la torréfaction. On étale uniformément sur la table à peu près 40 kilogrammes de tabac, que deux ouvriers retournent pendant vingt minutes environ; la dessiccation du tabac se termine ensuite dans les séchoirs. On dépense, terme moyen, $12^{kil},37$ de houille pour torréfier 100 kilogrammes de tabac, et $72^{kil},15$ pour évaporer 100 kilogrammes d'eau sans compter la chaleur fournie par la combustion des côtes. Cet appareil consomme environ 5 kilogrammes de houille par heure.

Les fours de torréfaction à la vapeur que l'Administration des tabacs

avait fait établir à la Manufacture de Paris avaient d'abord la forme d'un parallélipipède à base rectangulaire. Ces appareils, construits tantôt en fer, tantôt en cuivre, ne pouvaient résister à la faible pression de la vapeur qui n'excédait jamais $0^m,96$ de mercure.

L'Administration, sur la proposition de Gay-Lussac, décida qu'ils seraient remplacés par d'autres, formés de tuyaux de cuivre, et M. Rudler fut chargé d'en faire les plans et d'en surveiller l'exécution.

Chacun de ces appareils (*fig.* 80) est formé d'un châssis de fonte horizontal, *n*,*n*,*n*,*n*, de 12 mètres de longueur, monté sur six pieds de fonte, *l*, *m*;

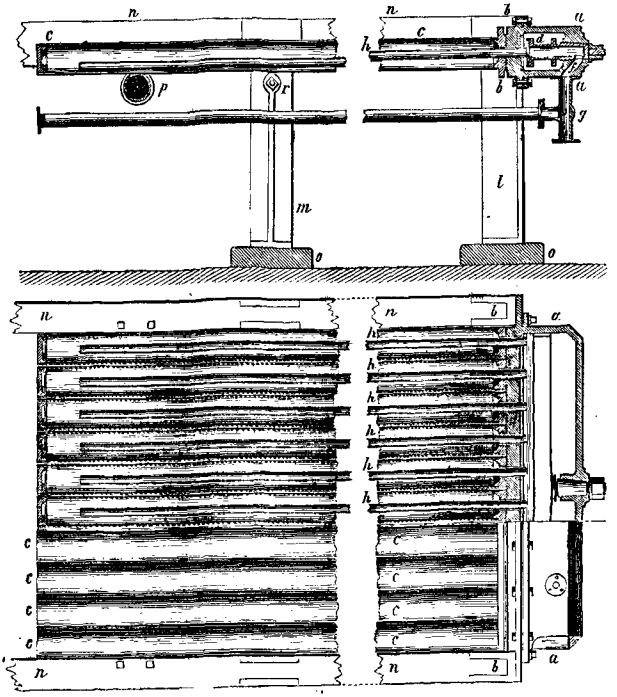


Fig. 80.

le fond du châssis se compose de deux parties parfaitement symétriques, dont chacune comprend dix tuyaux de cuivre *c*, *c*, de $6^m,22$ de longueur et $0^m,115$ de diamètre, fixés par un bout dans une caisse de fonte *aa*, qui termine le châssis, fermés par l'autre extrémité, et soutenus par des rouleaux de fonte cannelés *p*. Les extrémités libres des deux systèmes de tuyaux laissent entre elles un intervalle suffisant pour qu'ils puissent facilement se dilater. Chacune des caisses de fonte renferme une caisse intérieure *d* de cuivre, de même longueur, sur laquelle sont fixés dix tuyaux *h*, de $6\frac{6}{9}$ mètres de longueur et de $0^m,03$ de diamètre, qui sont placés dans les gros tuyaux *c*, *c*; ils sont destinés à conduire la vapeur jusqu'à l'extrémité des tuyaux de chauffage. Les caisses intérieures communiquent avec le générateur par le tuyau *f* et le robinet *g*. Les eaux

de condensation se rassemblent dans les deux boîtes de fonte, d'où elles s'écoulent par un tuyau placé au fond ; un petit robinet, établi au-dessus des boîtes, sert à l'écoulement de l'air, au commencement du chauffage. Le tabac à torréfier est placé sur les tuyaux ; pour qu'il ne passe pas entre eux (car ils ne sont pas exactement en contact), on a mis dans l'intervalle des bandes de plomb d'une forme triangulaire. L'appareil condense par heure 45 kilogrammes de vapeur, et torréfie 160 à 180 kilogrammes de tabac. (PÉCLET.)

Dans plusieurs manufactures, les fours sont remplacés par le torréfacteur mécanique de M. E. Rolland (*fig.* 81). La pièce capitale de cet appareil est un cylindre de tôle, HH, de $0^m,90$ de diamètre, et de $5^m,50$ de longueur, horizontal, supporté par des galets g, g, et animé d'un mouvement de rotation qui lui est transmis du moteur par la roue RR. Il est armé à l'intérieur de lames hélicoïdales de $0^m,15$ de hauteur, fixées sur ses parois, et portant, le long de leur bord, de petites fourchettes. Introduit à une extrémité du cylindre, le tabac est incessamment soulevé par ces lames et rejeté un peu plus avant, pendant que les fourchettes le divisent et

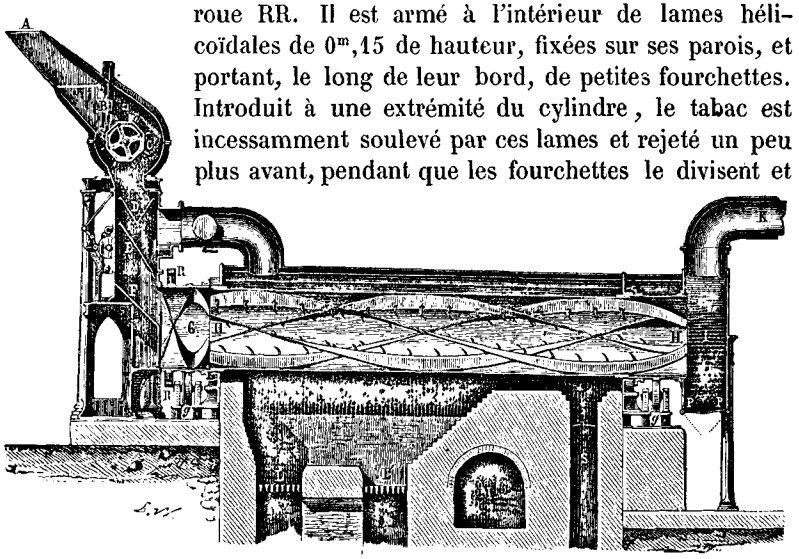


Fig. 81.

l'empêchent de se pelotonner. Il parcourt ainsi tout le cylindre, et vient tomber, dans la trémie de sortie I, sur une trappe à contre-poids PP, qui s'ouvre sous son poids, et se ferme aussitôt après son passage. La trémie d'entrée se compose d'un conduit dont l'ouverture est en A et qui est formé de trois parties : l'une, A, inclinée, de bois et de fonte ; l'autre, verticale, de fonte B, et la troisième, E, également de fonte, débouchant à l'entrée du torréfacteur. En parcourant cette route, le tabac rencontre successivement un distributeur à palettes C et deux systèmes de soupapes D et E. Le distributeur, destiné à régler le poids de matière fournie au cylindre dans un temps donné, se compose d'une roue à palettes C et d'une sorte de herse de fer placée au-dessus dans la position d'une vanne ; cette herse est mobile dans les glissières et peut être fixée à diverses hauteurs au moyen d'une vis. Le cylindre HH

est chauffé à feu nu par deux foyers contigus L, L′, alimentés avec du coke; en outre, un courant d'air, qu'on règle à volonté, circule dans la maçonnerie, puis dans de doubles enveloppes, débouche dans le cylindre, le traverse, et en sort par le tuyau K, emportant sous forme de vapeur l'excès d'humidité du tabac. L'accès de l'air dans les foyers est réglé par un thermo-régulateur placé dans la cavité M, fondé sur la dilatation de l'air par la chaleur; la température de torréfaction est donc constante (120°), condition d'une extrême importance quand il s'agit de torréfier une matière aussi délicate que le tabac. Économie considérable, telle qu'elle paye la première année les frais d'installation d'un torréfacteur; salubrité, puisque les ouvriers ne sont plus exposés aux vapeurs âcres dégagées par le tabac; certitude pour le fabricant d'obtenir le degré voulu de dessiccation sansdétérioration des produits : tels sont les avantages de cet appareil.

Le scaferlati torréfié est étendu sur des claies, dans un séchoir à air libre, où l'on entretient une température moyenne de 22°. Il y perd 2 pour 100 d'eau. On en forme ensuite des masses de 8000 kilogrammes, qui sont mises en paquets. Cette dernière opération est curieuse par la rapidité de son exécution. Un paqueteur exercé fait 2000 paquets par jour. Voici le procédé suivi. L'ouvrier plie une feuille de papier autour d'un mandrin ou *forme*, de façon à obtenir une enveloppe ouverte à un bout. Il introduit ensuite son mandrin ainsi habillé dans un moule de fer-blanc, dont les bords sont évasés, et le retire aussitôt; dans ce mouvement, l'enveloppe de papier abandonne le mandrin pour tapisser l'intérieur du moule. Le paqueteur la remplit alors de tabac pesé d'avance, foule celui-ci à l'aide du mandrin, et n'a plus qu'à retirer et fermer son paquet.

Outre le scaferlati ordinaire, appelé vulgairement *caporal*, la régie fabrique d'autres tabacs à fumer, nommés scaferlatis étrangers. Ces derniers ne sont plus un mélange de feuilles de divers pays, comme le caporal, et sont composés exclusivement de l'une des cinq espèces suivantes : maryland, virginie, varinas, levant, latakié : du reste, leur fabrication, qui a peu d'importance, est la même que celle du scaferlati ordinaire.

CIGARES.

Cette fabrication exige un bon choix de feuilles et beaucoup d'adresse de la part des femmes auxquelles elle est spécialement confiée.

On ne faisait en France, jusqu'à ces dernières années, que des cigares à 10 centimes, dits cigares étrangers, et des cigares à 5 centimes, dits cigares ordinaires, à bouts coupés ou à bouts tordus. Depuis quelques années, on fabrique à la manufacture de Paris des cigares avec le havane pur, à 15 centimes, qui remplacent les cigares de même prix importés auparavant de Cuba.

Les feuilles que l'on consacre à la fabrication des cigares sont de deux

sortes : les feuilles pour robes, les feuilles pour intérieur. Les premières doivent être aussi grandes que possible et de belle apparence; pour les dernières, on ne recherche qu'une bonne qualité.

Les feuilles pour intérieur sont le plus souvent légèrement humectées, puis écôtées, soit par les cigarières elles-mêmes, quand l'écôtage est facile, soit par des ouvrières spéciales, quand l'écôtage demande plus de temps, et qu'il paraît utile de diviser le travail.

Les feuilles pour robes, après avoir été mouillées assez fortement pour qu'elles soient fort souples et extensibles, passent aux mains des *coupeuses de robes*, qui les écôtent, les étalent tour à tour sur une planchette, et les taillent, à l'aide d'un couteau, en morceaux de 25 centimètres environ de longueur; elles réunissent les robes en paquets qui sont distribués aux cigarières. Les coupures sont ajoutées aux feuilles pour intérieur.

La cigarière qui confectionne des bouts tordus réunit longitudinalement, dans sa main gauche, plusieurs morceaux de feuilles plissées dont l'ensemble présente la forme d'un cigare; elle les enferme dans un dernier morceau plus grand, nommé *sous-cape;* puis autour du tout elle enroule la robe, dont elle coupe l'excédant, et s'applique à former la tête; l'extrémité de la robe est assujettie avec un peu d'empois. La cigarière donne ensuite au cigare la longueur voulue, en coupant le bout avec des ciseaux. Quant aux bouts coupés, leur fabrication est encore plus simple, en ce qu'il n'y a pas de tête à faire, et que la robe est directement appliquée sur l'intérieur, la cape étant supprimée.

Un cigare bien fait doit présenter les caractères suivants : égale résistance quand on le presse entre les doigts en divers endroits, aucune déchirure de la robe, pas de bosses ou autres défauts de forme; l'enveloppe ne doit pas être trop serrée, car il serait impossible de fumer le cigare après sa dessiccation.

Les cigares, ainsi confectionnés, sont étendus sur des claies dans des séchoirs dont la température est maintenue entre 20° et 24°. Ils y demeurent huit ou quinze jours, puis sont renfermés dans des caisses et déposés dans les magasins; on les y laisse le plus longtemps possible; au moment de l'expédition, on les réunit en paquets de 25, ou en boîtes de 250.

Les bouts coupés sont fabriqués principalement avec du kentucky; les bouts tordus ordinaires, avec du kentucky et du maryland; les cigares étrangers avec du maryland, du java, du havane et du brésil : ce dernier est uniquement employé pour les robes. On fait des cigares avec le havane pur, le havane-maryland, havane-java, java-maryland. Tous ces cigares sont fort inférieurs aux cigares fabriqués à Cuba.

COMBUSTIBILITÉ DU TABAC.

A la suite de ces notions sur la fabrication des tabacs à fumer, viennent se placer les observations récentes faites par M. Schlœsing sur leur combustibilité : par ce mot, on entend la propriété que les tabacs divers

possèdent à des degrés très-variés, de conserver un certain temps l'ignition. Un tabac est d'autant plus combustible qu'il demeure allumé plus longtemps sans l'intervention du fumeur; celui qui est incombustible s'éteint presque aussitôt après avoir été allumé.

On a constaté les faits suivants :

1° Quand un tabac est incombustible, la portion de ses cendres soluble dans l'eau ne contient pas de carbonate de potasse, mais seulement des sulfate et chlorure de cette base. On y trouve aussi le plus souvent de la chaux.

2° Quand un tabac est combustible, la portion de ses cendres soluble dans l'eau contient du carbonate de potasse, indépendamment du sulfate et du chlorure alcalins ; elle est exempte de chaux.

3° Quand on incorpore dans un tabac incombustible un sel organique de potasse (tartrate, malate, citrate...), de telle sorte que les cendres du tabac ainsi modifié renferment du carbonate de potasse, on obtient une combustibilité d'autant plus grande qu'on a incorporé plus de sel organique. (Cette incorporation s'obtient facilement par une courte immersion des feuilles dans une solution du sel.)

4° Quand on incorpore dans un tabac combustible un sel minéral (sulfate, chlorure à base de chaux, magnésie, ammoniaque...), de telle sorte que les cendres ne renferment plus de carbonate de potasse, on fait disparaître la propriété d'être combustible.

Ces observations démontrent l'existence d'une relation évidente entre la combustibilité et la proportion du carbonate de potasse dans les cendres. Or, le carbonate alcalin étant lui-même un produit, un effet de la combustion, ne doit pas en être la cause; cette cause réside plutôt dans la présence des combinaisons organiques à base de potasse dont la destruction a fourni le carbonate. Le rôle de ces combinaisons est expliqué de la manière suivante. Les sels organiques de potasse se boursouflent en brûlant et donnent un charbon poreux; les sels organiques de chaux et de magnésie ne se boursouflent pas, leur charbon est plus compacte : or, un charbon poreux s'enflamme à une température plus basse qu'un charbon compacte et demeure plus longtemps en ignition. Cela posé, dans la combustion du tabac, d'un cigare par exemple, ce qui entretient le feu pendant l'intervalle du temps qui sépare deux aspirations du fumeur, c'est le charbon du cigare, incessamment produit dans le voisinage des parties enflammées. On conçoit donc qu'un cigare riche en sels organiques de potasse produise un charbon poreux *et gardant le feu*, tandis qu'un autre, dans lequel la chaux remplacera en partie la potasse, donnera un charbon compacte et s'éteindra rapidement.

De ces observations découle une application très-importante à la culture des tabacs pour scaferlatis ou cigares. La potasse combinée dans le tabac aux acides organiques a été puisée dans le sol : donc, un planteur qui voudra obtenir des tabacs combustibles devra choisir une terre

naturellement riche en potasse ; et si son champ, cultivé depuis de longues années, ne peut que rendre aux récoltes ce qui lui a été confié sous forme d'engrais, il devra rechercher les engrais potassifères. Cette déduction a été pleinement confirmée par l'expérience. Ainsi, un terrain très-pauvre en potasse a été divisé en douze lots semblables : le premier lot n'a reçu aucun engrais ; d'autres ont reçu des engrais azotés et potassiques, d'autres des engrais azotés et calcaires ou magnésiens. Chaque lot a ensuite été planté en tabac ; les récoltes ont été séchées suivant les méthodes ordinaires, et roulées en cigares. Or, tous les tabacs venus sur les lots qui avaient reçu de la potasse ont été reconnus combustibles à divers degrés ; tous ceux cultivés dans les lots non engraissés par la potasse ont été reconnus incombustibles.

CONSOMMATION DU TABAC.

Nous terminerons cet article par quelques chiffres qui peuvent intéresser. Il a été vendu en 1859 :

	Kilogrammes.		Kilogrammes.
Poudre étrangère	6,700		
Poudre ordinaire	6,833,696	Poudres diverses	7,522,582
Poudre intermédiaire	18,974		
Poudre de cantine	663,212		
Tabac à fumer étranger	33,689		
Tabac à fumer ordinaire	9,527,943	Scaferlatis divers	17,462,913
Tabac à fumer intermédiaire	170,196		
Tabac à fumer de cantine	7,729,085		
Rôles menu-filés	72,051		
Rôles intermédiaires	2,436	Rôles divers	490,788
Rôles à fumer	296,949		
Rôles de cantine	119,352		
Carottes à râper	107	Carottes diverses	490,137
Carottes à fumer	490,030		
Cigares de la Havane	110,280		
Cigares de Manille	4,386	Cigares étrangers et français.	2,477,968
Cigares de France	2,363,302		
Cigarettes étrangères	1,933	Cigarettes étrangères et françaises	7,702
Cigarettes françaises	5,769		
	28,452,090		28,452,090

Ces 28,452,090 kilogrammes de tabac ont produit une recette brute de 178,743,851 francs qui donnent approximativement un bénéfice de 128,956,000 francs. En 1853, le produit net de la vente était de 105,000,000, et en 1847 de 86,000,000 de francs environ.

Si l'on compare les chiffres de 1859 à ceux des années précédentes, on constate que la fabrication du tabac en poudre, des rôles et des

carottes est à peu près stationnaire, tandis que celle des scaferlatis et des cigares français augmente considérablement.

CAFÉINE. — THÉINE. $C^{16}H^{10}Az^4O^4$.

En 1820, Runge trouva dans le café une substance cristallisable qu'il désigna sous le nom de *caféine*. En 1827, Oudry découvrit dans le thé un corps cristallisé qu'il crut nouveau, et auquel il donna le nom de *théine;* mais, en 1838, MM. Jobst et Mulder démontrèrent l'identité de ces deux substances. Enfin, MM. Pfaff et Liebig ont établi la composition exacte de cet alcali, auquel on a laissé définitivement le nom de *caféine*, et qui a été étudié depuis par MM. Stenhouse, Nicholson, Peligot, Payen, Robiquet, Boutron, Rochleder et Herzog.

On obtient la caféine en épuisant le café par l'eau bouillante, qui dissout cette substance, et, de plus, une certaine quantité d'acide malique et de malates acides. On précipite l'acide malique par l'acétate de plomb, on filtre la liqueur; l'excès de plomb est enlevé par l'hydrogène sulfuré, et, en faisant concentrer convenablement la dissolution, on obtient de belles aiguilles soyeuses de caféine. Le café contient environ 2 à 5 pour 100 de caféine. (MM. Robiquet et Boutron.)

La caféine paraît être combinée, dans le café, avec de la potasse et de l'*acide chloroginique.*

Les cristaux de caféine sont purifiés par une cristallisation dans l'éther, qui les dissout et les laisse cristalliser de nouveau.

On peut, par un procédé exactement semblable à celui que nous venons de décrire, retirer la caféine du thé, où elle est tenue en combinaison avec du tannin.

On a proposé de préparer la caféine en traitant une décoction de thé par un léger excès d'acétate de plomb, filtrant et évaporant la liqueur à sec. Cet extrait, distillé avec précaution, donne de beaux cristaux de caféine parfaitement blanche. (M. Stenhouse.)

On a pu retirer de 2 à 4 pour 100 de caféine cristallisée en traitant une infusion chaude de thé par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque. On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever l'excès de plomb; en évaporant convenablement, on obtient de la caféine cristallisée. (M. Peligot.)

On a proposé également de retirer la caféine, comme l'acide benzoïque, par sublimation; mais cette méthode est défectueuse, parce qu'une partie de la caféine est détruite sous l'influence de la chaleur. (M. Heynsius.)

La caféine se trouve aussi dans le *guarana*, pâte préparée au Brésil avec les semences de *Paullinia sorbilis*, et qui est employée par les voyageurs comme rafraîchissante et antifébrile. Voici le procédé qu'il faut suivre pour retirer la caféine de cette substance. On traite le guarana par de l'alcool bouillant, et l'on ajoute à la liqueur du lait de chaux

ou de l'oxyde de plomb. Cette liqueur se décolore et il se dépose du tannate de plomb ou de chaux. On décante et l'on soumet à la distillation pour recueillir l'alcool; on sépare la matière grasse et l'on évapore jusqu'à pellicule. Il se dépose des cristaux de caféine que l'on purifie par plusieurs cristallisations.

La caféine se cristallise en longues aiguilles blanches et soyeuses; elle a une saveur amère; elle ne paraît se combiner qu'avec les acides énergiques; elle est fusible et volatile à 178°; mais si elle n'est pas pure, ou bien lorsqu'on opère sur une grande quantité de matière, elle s'altère; elle se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse est précipitée par le tannin.

La caféine mise en ébullition avec de la potasse donne naissance à de la méthylamine. (M. WURTZ.)

La caféine est décomposée par l'acide sulfurique bouillant; elle se dissout dans l'acide chlorique sans altération. L'acide azotique la transforme en une matière cristalline nommée *nitrothéine*. (M. STENHOUSE.)

Le chlore réagit sur la caféine en donnant naissance à de la chlorocaféine ($C^{16}H^9Az^4O^4Cl$), à de l'acide amalique ($C^{24}H^{12}Az^4O^{14}2HO$), et à de la nitrothéine ($C^{10}H^6Az^2O^6$) de M. Stenhouse.

SELS DE CAFÉINE.

Les acides concentrés peuvent se combiner avec la caféine, mais l'eau et l'alcool détruisent ces combinaisons.

Chlorhydrate de caféine. $C^{16}H^{10}Az^4O^4HCl$. — La caféine sèche peut absorber directement l'acide chlorhydrique gazeux dans la proportion de 31 pour 100. Il est nécessaire, pour la préparation du chlorhydrate, d'employer de l'acide chlorhydrique excessivement concentré, car si on l'étendait d'eau, il se précipiterait de la caféine. Les cristaux sont lavés avec de l'éther. Ces cristaux, qui appartiennent au système rhombique, s'effleurissent très-facilement, dans l'air chaud, en perdant de l'acide chlorhydrique. (M. BLASIUS.)

Chloroplatinate de caféine. $C^{16}H^{10}Az^4O^4,HCl,PtCl^2$. — Le chloroplatinate de caféine est un précipité jaune orangé qui se forme par le mélange d'une dissolution de bichlorure de platine avec une dissolution chlorhydrique de caféine. Si le mélange des liqueurs est fait à chaud, le sel se dépose sous la forme de grains cristallins, inaltérables à l'air, et très-peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Chloromercurate de caféine. $C^{16}H^{10}Az^4O^4,2HgCl$. — Le chloromercurate est un sel qui se présente sous la forme de petits cristaux ressemblant aux cristaux de caféine, insolubles dans l'éther, très-solubles dans l'eau, l'acide chlorhydrique et surtout dans l'acide oxalique, avec lequel ils paraissent former une combinaison. Le chloromercurate de caféine est préparé en mélangeant une dissolution de caféine avec du bichlo-

rure de mercure en excès; le mélange qui, d'abord, reste limpide, se prend bientôt en une masse cristallisée. (M. HINTERBERGER.)

Cyanomercurate de caféine. $C^{16}H^{10}Az^4O^4,2HgCy$. — Ce sel se présente sous la forme d'aiguilles incolores, à peine solubles dans l'eau et l'alcool, supportant une température de 100° sans altération. On l'obtient en versant du cyanure de mercure dans une dissolution alcoolique de caféine. (MM. KOHL et SWOBODA.)

Chloraurate de caféine. — Le chloraurate de caféine, déposé de sa dissolution alcoolique, est un sel qui cristallise en longues aiguilles orangées, solubles dans l'eau et possédant un goût métallique. Ce sel peut être exposé à une température de 100° sans s'altérer; mais sa dissolution, maintenue pendant quelques instants à l'ébullition, laisse déposer des flocons jaunes solubles dans l'acide chlorhydrique. Si cette dissolution reste exposée plusieurs heures à 68°, il se précipite de l'or métallique. Il suffit, pour préparer ce sel, d'ajouter un excès de chlorure d'or à une dissolution de caféine dans l'acide chlorhydrique.

Azotate de caféine et d'argent. $C^{16}H^{10}Az^4O^4AgO,AzO^5$. — La caféine forme avec l'azotate d'argent une combinaison définie, qui se présente sous la forme de petits cristaux blancs qui se dissolvent difficilement dans l'eau froide, plus aisément dans l'eau bouillante et dans l'alcool. La lumière ne les altère pas lorsqu'ils sont secs; mais, s'ils contiennent des traces d'humidité, elle les colore en violet. L'azotate de caféine et d'argent ne se décompose pas à 100°; à une température supérieure, il laisse dégager de la caféine; le résidu est de l'argent réduit. Il est facile d'obtenir cette combinaison en ajoutant un excès d'azotate d'argent à une dissolution aqueuse de caféine.

Sulfate de caféine. — L'acide sulfurique forme avec la caféine une combinaison saline incristallisable et facilement décomposable par l'eau.

Tannate de caféine. — Le tannate de caféine est un sel blanc soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer par le refroidissement.

Chloroginate de caféine et de potasse. — La caféine est contenue dans le café à l'état de chloroginate de caféine. On peut extraire ce sel en traitant successivement le café pulvérisé par l'éther et l'alcool à 60° jusqu'à épuisement complet; les liqueurs sont réunies, évaporées à consistance sirupeuse et additionnées de trois fois leur poids d'alcool à 85°. Le liquide se sépare alors en deux parties : l'une, visqueuse, se dépose; l'autre, fluide, surnage. On décante cette dernière, qui renferme la plus grande partie du chloroginate. La dissolution alcoolique est soumise à la distillation; le résidu visqueux qu'elle laisse est traité par de l'alcool à 90°. La liqueur, abandonnée dans un lieu frais, donne des cristaux que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Ces cristaux sont groupés en mamelons; ils deviennent électriques

par le frottement. Exposé à l'action de la chaleur, ce sel double n'éprouve aucune altération jusqu'à 150°; mais vers 185°, il se fond, développe une belle coloration jaune, entre en ébullition, se gonfle au point d'occuper cinq fois son volume, et reste spongieux, jaunâtre, solide et friable. Chauffé jusqu'à 230°, il prend une teinte brune et se décompose partiellement. Les vapeurs qui s'en dégagent donnent, en se condensant, des cristaux aiguillés de caféine. Si l'on chauffe davantage, la coloration brune devient intense, et il se produit de grandes quantités de vapeurs en même temps que la masse devient très-volumineuse; il reste un résidu de charbon qui présente des couleurs variées. Le chloroginate de potasse et de caféine, chauffé légèrement avec de la potasse, prend une coloration rouge vermillon; le mélange, maintenu pendant quelque temps, à une température plus élevée, prend une teinte jaune et donne naissance à des vapeurs ammoniacales.

Les acides sulfurique et chlorhydrique colorent ce sel double en violet intense et l'acide azotique en jaune orangé. Les dissolutions de chloroginate de potasse et de caféine sont précipitées en jaune verdâtre par l'acétate de plomb neutre, et en jaune clair par l'acétate de plomb tribasique. Une dissolution d'azotate d'argent, préalablement additionnée d'ammoniaque, produit dans ces dissolutions une coloration brune, en même temps qu'il se forme une pellicule d'argent réduit. (M. PAYEN.)

Nous avons vu précédemment que l'acide chloroginique peut être obtenu à l'état pur en décomposant le chloroginate de plomb, en suspension dans l'eau, par un courant d'hydrogène sulfuré.

ACTION DU CHLORE ET DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA CAFÉINE.

La caféine, soumise à l'action du chlore, donne des composés homologues à ceux que produit l'acide urique placé dans les mêmes circonstances. (M. ROCHLEDER.)

Si, dans une bouillie épaisse de caféine, on vient à faire passer du chlore jusqu'à décomposition incomplète de cet alcaloïde, on obtient bientôt des cristaux grenus d'*acide amalique* (*diméthylalloxantine*), ($C^{24}H^{12}Az^4O^{14}$,2HO), et ensuite des flocons blancs et légers de *chlorocaféine* ($C^{16}H^9ClAz^4O^4$). Ce dernier composé est soluble dans l'eau et l'alcool; celui-ci l'abandonne sous forme de cristaux aiguillés.

Pour obtenir l'acide amalique pur, on lave à l'eau froide, et ensuite à l'alcool bouillant, les cristaux grenus résultant de la réaction du chlore sur la caféine, puis on les dissout dans l'eau bouillante qui les abandonne par le refroidissement. Les cristaux d'acide amalique sont incolores, transparents, insolubles dans l'eau froide et l'alcool. L'acide amalique produit avec la potasse, la soude et la baryte des combinaisons violettes. L'ammoniaque rougit cet acide et finit par le transformer en

corps d'un violet foncé qui communique à l'eau la belle couleur de la murexide, et qui a été nommé *murexoine;* la coloration est bleu indigo avec les sels de protoxyde de fer. L'acide amalique soumis à l'action de la chaleur fond, jaunit, brunit même et se volatilise en laissant un léger résidu de charbon et en donnant naissance à de l'ammoniaque, à une huile et à un corps cristallisé. L'acide amalique colore la peau en rouge et lui communique une odeur désagréable.

La liqueur d'où l'acide amalique s'est séparé par cristallisation, étant concentrée de nouveau jusqu'à un faible volume, fournit par le refroidissement une masse cristalline dont on sépare par la pression une eau mère visqueuse. Les cristaux, purifiés par de nouvelles cristallisations dans l'eau ou l'alcool, constituent un chlorhydrate d'une base organique; ils donnent, avec le chlorure de platine, un abondant précipité jaune. Ce sel double peut être purifié par dissolution dans l'eau bouillante et cristallisation; il se présente alors en cristaux grenus et éclatants d'un beau jaune, qui prennent par la chaleur une couleur de cinabre, et redeviennent jaunes par le refroidissement. Leur composition est représentée par la formule $C^2H^4Az,HClPtCl^2$. La base organique (C^2H^4Az), qui est contenue dans ce sel, a été appelée *formyline*, parce qu'on peut la considérer comme une combinaison d'ammoniaque et de *formyle*, $(AzH^3) + C^2H$.

(M. Rochleder.)

Lorsque le chlore réagit longtemps sur la caféine, il se produit une substance cristallisée désignée sous les noms de *nitrothéine* (M. Stenhouse), *cholestrophane* (M. Rochleder), *acide diméthylparabanique* (Gerhardt). Ce corps, qui a pour formule $C^{10}H^2Az^2O^6$, est soluble dans l'alcool, d'où il se dépose sous forme de paillettes. Mis en ébullition avec une dissolution de potasse, il forme du carbonate et de l'oxalate de potasse en dégageant de l'ammoniaque. Comme nous l'avons vu plus haut, la nitrothéine a été obtenue également en faisant réagir l'acide azotique sur la caféine.

CAFÉ.

Le café, semence d'un petit arbre de l'Arabie (*Coffœa arabica*) qui a été transplanté à l'île Bourbon et à la Martinique, a été principalement examiné par MM. Robiquet, Payen, Rochleder, Boutron et Fremy.

La semence du café est formée en grande partie par une substance ligneuse, cornée, qui se gonfle difficilement, même dans l'eau bouillante. Traitée par l'eau, elle abandonne à ce liquide de la caféine, des malates solubles et un acide particulier qui a été nommé *acide caféique* ou *chloroginique*.

Le café vert, traité par l'alcool, donne une dissolution qui, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, laisse cristalliser du chloroginate double de potasse et de caféine qui se trouve interposé entre les cellules du périsperme. La propriété que possède ce sel d'augmenter de volume par l'action de la chaleur explique la cause pour laquelle le café gonfle par

la torréfaction. Le café contient, en outre, une quantité considérable d'une substance huileuse qui peut s'élever jusqu'à 10 pour 100; on l'extrait facilement en laissant digérer du café vert concassé dans de l'éther.

Les semences de café présentent la composition suivante :

Chloroginate de potasse et de caféine	3,5 à	5,000
Caféine libre		0,800
Huile essentielle concrète insoluble dans l'eau		0,001
Essence aromatique, fluide, à odeur suave, soluble dans l'eau, et essence aromatique moins soluble		0,002
Matières azotées		13,000
Glucose, dextrine		15,500
Substances grasses	10 à	13,000
Matières cellulosiques		34,000
Potasse, Chaux, Magnésie, Acide phosphorique, Acide sulfurique, Acide silicique, Chlore, Traces		6,697
Eau		12,000
		100,000

(M. Payen.)

Si l'on abandonne dans l'eau, à la température de 20°, du café vert, il ne tarde pas à se manifester un phénomène de fermentation annoncé par un dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique. Cette fermentation est due probablement à la décomposition d'une substance albumineuse et sulfureuse contenue dans le café.

Les corps qui se produisent dans la torréfaction du café n'ont pas encore été examinés avec soin. On sait seulement que, sous l'influence de la chaleur, la partie ligneuse de la semence éprouve une décomposition partielle et devient friable; il se produit, en outre, un corps brun amer, soluble dans l'eau, qui provient sans doute de l'altération d'une substance gommeuse préexistant dans le café. Ce corps amer présente beaucoup d'analogie avec celui qui prend naissance dans la torréfaction de l'amidon.

Mais le produit le plus intéressant de la torréfaction du café est celui qui donne l'arome. On peut l'isoler facilement en distillant, en présence de l'eau, 3 ou 4 kilogrammes de café torréfié : on obtient ainsi une eau aromatique qui, agitée avec de l'éther, cède à ce liquide une huile brune, plus lourde que l'eau, qui a reçu le nom de *caféone*.

(Boutron et Fremy.)

La caféone est légèrement soluble dans l'eau bouillante; une quantité presque impondérable de caféone aromatise plus d'un litre d'eau.

On s'est assuré que la caféone et la substance amère du café résultent

de la décomposition de la partie du café qui est soluble dans l'eau. En effet, du café vert, préalablement épuisé par l'eau, puis torréfié, ne cède à l'eau bouillante ni corps aromatique ni produit amer.

La torréfaction du café est fondée sur la facilité avec laquelle se décompose la partie de cette graine qui est soluble dans l'eau, et sur sa transformation en principe amer et en caféone sous l'influence de la chaleur. On doit arrêter la torréfaction au moment même où la partie ligneuse est devenue friable. Si la température était poussée trop loin, les parties ligneuses et les corps gras contenus dans la semence produiraient des huiles empyreumatiques qui donneraient à la décoction de café une saveur très-désagréable.

Pour remplir toutes les conditions d'une bonne torréfaction, les diverses sortes de café, doivent éprouver, sur 500 grammes, les pertes suivantes :

	Sec.	Humide.
Cafés pâles et jaunes (Bourbon, Malabar, côte d'Afrique).	80 gram.	90 gram.
Cafés moka mondés et café Java.....	75 à 80	»
Cafés verts (Martinique, Guadeloupe, Porto-Rico, Haïti)..	90	100

(M. Dausse.)

THÉOBROMINE. $C^{14}H^8Az^4O^4$.

En traitant les fèves de cacao par l'eau, et en suivant la même marche que pour la caféine, M. Woskresensky a découvert, en 1842, une substance cristalline, homologue de la caféine, qu'il a nommée *théobromine*. Ce corps est à peine soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On doit le considérer comme une base très-faible.

L'air ne l'altère pas, même à 100° ; à 250°, cet alcaloïde commence à se colorer en brun et se volatilise un peu au-dessus en laissant un léger résidu de charbon. La théobromine, mise en ébullition avec de l'eau de baryte, entre en dissolution sans se décomposer ; par le refroidissement, la liqueur se transforme en une bouillie blanche.

La théobromine, chauffée avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide plombique, dégage de l'acide carbonique. Le liquide qui résulte de cette réaction, après avoir été filtré et lorsque l'acide plombique n'a pas été employé en excès, est incolore, possède une faible réaction acide et colore la peau en pourpre ; chauffé avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'ammoniaque ; il dépose du soufre au contact de l'hydrogène sulfuré, et devient bleu indigo en présence de la magnésie : cette coloration disparaît avec un excès de base, mais une addition convenable d'acide sulfurique ramène la couleur bleue. Cette liqueur, évaporée avec un excès de magnésie, dégage de l'ammoniaque, devient rouge, et laisse un résidu qui, traité par l'alcool bouillant, donne des prismes à base rhombe, incolores, solubles dans l'alcool, possédant une réaction acide, et ne formant aucune combinaison avec l'azotate d'argent, les bichlorures de platine et de mercure. (M. Glasson.)

La théobromine produit, sous l'influence du chlore, des composés analogues à ceux que fournit la caféine. Après la réaction du chlore sur la théobromine, on trouve une liqueur jaunâtre qui bleuit au contact des sels de fer au minimum et de l'ammoniaque, et qui communique à la peau une teinture pourpre ; le bichlorure de platine forme dans cette liqueur un précipité de chloroplatinate de méthylamine. La théobromine soumise à l'action de la pile donne un corps dont la composition correspond à la formule $C^{12}H^8Az^2O^{16}$. (MM. Rochleder et Hlasiwetz.)

SELS DE THÉOBROMINE.

La théobromine forme, avec les acides, des combinaisons décomposables par l'eau.

Chlorhydrate de théobromine. $C^{14}H^8O^4Az^4,HCl$. — Le chlorhydrate de théobromine prend naissance lorsqu'on fait dissoudre à chaud la théobromine dans l'acide chlorhydrique concentré. Ce sel est décomposé au contact de l'eau ; il se forme un sous-sel. A la température de 100°, le chlorhydrate de théobromine perd complétement son acide chlorhydrique.

Chloroplatinate de théobromine. $C^{14}H^8Az^4O^4,HCl,PtCl^2,4HO$. — Une dissolution de bichlorure de platine, ajoutée à une dissolution de théobromine dans l'acide chlorhydrique, donne naissance à des cristaux prismatiques, obliques, à base rhombe, qui s'effleurissent au contact de l'air. A 100°, ses 4 équivalents d'eau de cristallisation se dégagent.

Chloromercurate de théobromine. — Deux dissolutions, l'une de théobromine, l'autre de bichlorure de mercure, produisent par leur mélange un précipité blanc, cristallin, de chloromercurate de théobromine.

Azotate de théobromine. $C^{14}H^8Az^4O^4,AzO^5,HO$. — L'azotate de théobromine se présente sous la forme de prismes obliques à base rhombe, décomposables au contact de l'eau et sous l'influence de la chaleur.

Azotate de théobromine et d'argent. $C^{14}H^8Az^4O^4,AgO,AzO^5$. — Ce sel se forme lorsque l'on verse une dissolution d'azotate d'argent dans une dissolution fort étendue d'azotate de théobromine. Cette réaction peut servir à reconnaître des traces de théobromine. Ce sel subit une température de 100° sans altération, mais si on le chauffe davantage, il entre en fusion et se décompose en dégageant des vapeurs rutilantes et laisse un résidu d'argent métallique.

Tannate de théobromine. — L'acide tannique forme, dans une dissolution de théobromine, un précipité soluble dans un excès d'acide tannique ou dans l'eau bouillante.

CURARE, OU POISON DES FLÈCHES DES SAUVAGES AMÉRICAINS.

CURARINE.

Le curare est l'extrait d'une plante (*Strychnos toxifera*) qui croît dans l'Amérique du Sud, surtout dans la Guyane. Les Indiens préparent cet extrait en faisant une décoction des jeunes pousses, qu'ils concentrent. Pour donner plus de consistance à l'extrait, on lui ajoute des sucs mucilagineux.

Le curare se présente sous la forme d'un extrait noir, solide, d'un aspect résineux; réduit en poudre, il est d'un brun tirant sur le jaune; sa saveur est excessivement amère, mais cette amertume n'a rien d'âcre ni de piquant.

L'éther sulfurique n'a que très-peu d'action sur le curare ; il lui enlève seulement un peu de matière grasse ; l'alcool agit beaucoup plus activement, et la teinture alcoolique est d'un beau rouge et très-amère. Le curare se ramollit dans l'eau et finit par se dissoudre en grande partie ; la solution aqueuse a une couleur rouge foncée et une grande amertume ; elle rougit légèrement le papier bleu de tournesol. L'ammoniaque, la potasse et les carbonates des mêmes bases ne la précipitent pas. Il en est de même des oxalates alcalins; mais elle est précipitée abondamment par la teinture de noix de galle, l'acide gallique et les gallates ; le précipité, qui est d'un blanc jaunâtre, se dissout entièrement dans l'alcool et dans les acides.

Outre la curarine, qui constitue son principe actif, le curare contient une substance grasse, de la gomme, une matière colorante rouge, de la résine, une substance végéto-animale. Le curare calciné laisse des cendres composées de silice, d'alumine et de magnésie.

Extraction de la curarine, principe actif du curare. — Voici le procédé que MM. Boussingault et Roulin ont suivi pour se procurer le principe actif du curare. Après avoir traité à plusieurs reprises le curare réduit en poudre par l'alcool bouillant, la teinture alcoolique a été évaporée et le résidu de l'évaporation repris par l'eau, qui a laissé sans la dissoudre une petite quantité d'une résine brune. La solution aqueuse, décolorée par le charbon animal, a été précipitée par l'infusion de noix de galle : le précipité, qui est en beaux flocons d'un blanc jaunâtre, renferme tout le principe amer. Ce précipité bien lavé a été introduit dans un matras avec un peu d'eau, on a chauffé ensuite jusqu'à l'ébullition, et l'on a ajouté de l'acide oxalique en cristaux, qui a opéré sur-le-champ la dissolution du gallate. La liqueur acide fut traitée par la magnésie et filtrée ; elle était alors alcaline ; évaporée, elle a donné un résidu qui s'est dissous presque entièrement dans l'alcool ; la dissolution alcoolique a été concentrée et soumise à l'évaporation spontanée. Le principe amer ainsi obtenu présente une consistance sirupeuse ; pour le dessécher, on est obligé de le

placer sous une cloche près d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré : par ce moyen il prend une consistance cornée.

Pelletier et Petroz préparent la curarine par un autre procédé. Ils traitent l'extrait alcoolique de curare par l'éther, pour le débarrasser de la graisse et de la résine, dissolvent le résidu dans l'eau, précipitent les corps étrangers par le sous-acétate de plomb, et enlèvent l'excès de sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. Ensuite ils mêlent le liquide avec du charbon animal, ils le filtrent, l'évaporent, chassent l'acide acétique en ajoutant au liquide de l'acide sulfurique étendu d'alcool absolu, enlèvent l'alcool par l'évaporation, précipitent l'acide sulfurique par l'hydrate de baryte, et séparent l'excès de ce dernier par l'acide carbonique ; enfin, la liqueur est concentrée au bain-marie et le résidu desséché sous la cloche de la machine pneumatique.

Propriétés de la curarine. — La curarine se présente sous la forme d'une masse solide, translucide et même transparente en couche mince, d'une couleur jaune pâle ; elle attire fortement l'humidité de l'air ; elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine. Sa dissolution possède une saveur excessivement amère ; elle rougit le papier de curcuma et ramène au bleu celui de tournesol rougi par un acide. La solution aqueuse neutralise les acides ; les sels qu'elle forme avec les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique sont tous très-solubles et incristallisables. Lorsqu'on soumet la curarine à l'action de la chaleur, elle se charbonne en répandant d'épaisses vapeurs qui, quand on les respire, font éprouver une sensation d'amertume très-désagréable. La curarine, traitée par l'acide azotique concentré, prend une couleur rouge de sang ; l'acide sulfurique concentré lui communique une belle teinte de laque carminée.

La solution aqueuse est précipitée par la noix de galle, et le précipité est soluble dans l'alcool ; elle est aussi précipitée par les bichlorures de platine et de mercure. La curarine, d'après M. Heintz, contient de l'azote.

Le curare agit sur l'économie animale à la manière des venins et des virus, c'est-à-dire qu'il n'est absorbé qu'autant qu'il se trouve directement en contact avec le sang. Il peut être pris impunément par la bouche, car il n'est pas absorbé par cette voie. Cette propriété tient à la nature particulière de l'estomac, dont les parois ne sont pas endosmotiques pour le curare. Un autre des caractères des plus importants de cet empoisonnement, c'est l'abolition complète des propriétés du système nerveux.

(Pelouze et Bernard.)

Il résulte des recherches intéressantes publiées par M. Alvaro Reynoso sur le curare :

1° Que le chlore et le brôme décomposent le curare et neutralisent complétement l'effet de ce poison ;

2° Que l'iode altère le curare sans le détruire et peut être employé également pour arrêter l'intoxication ;

3° Que l'acide azotique, dont l'emploi a été conseillé par Fontana pour laver les blessures occasionnées par les flèches enduites de curare, agit faiblement sur le poison, et que l'action de cet acide doit être attribuée surtout à sa causticité;

4° Que l'acide sulfurique concentré, dont Fontana s'est servi avec avantage pour combattre les effets du curare, n'altère pas le poison, mais en empêche l'absorption parce qu'il racornit les vaisseaux et les tissus;

5° Que certains sels, parmi lesquels nous citerons l'iodure et le bromure de potassium, retardent, par une cause encore inexpliquée, l'action, ordinairement si prompte, du curare sur l'économie animale.

On a conseillé l'emploi du curare pour combattre les accès de tétanos traumatique. (M. VELLA.)

PIPÉRINE. $C^{34}H^{19}AzO^{6}$.

C^{34}.....	2550,00	.....	71,58
H^{19}.....	237,50	.....	6,67
Az.....	175,00	.....	4,91
O^{6}.....	600,00	.....	16,84
	3562,50		100,00

La pipérine a été découverte par Œrstedt, dans les différents poivres. On l'obtient en traitant le poivre long par l'alcool, qui dissout la pipérine et une substance résineuse. On évapore l'alcool et l'on traite le résidu par une eau alcaline qui enlève la résine; la pipérine est reprise alors par l'alcool et peut être purifiée par deux cristallisations successives.

La pipérine est blanche; elle cristallise facilement en beaux prismes quadrilatères; elle est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther; son véritable dissolvant est l'alcool. Lorsqu'on la chauffe, elle entre en fusion et se décompose bientôt. Elle contracte avec les acides énergiques des combinaisons qui sont facilement détruites par l'eau. La pipérine est donc, comme la caféine, une base organique très-faible.

L'acide azotique attaque vivement la pipérine en dégageant des vapeurs rutilantes accompagnées d'une odeur d'amandes amères, et convertit cet alcali en un corps brun qui, traité par la potasse, donne une base nouvelle, la *pipéridine*. (M. ANDERSON.)

La même transformation s'opère lorsqu'on distille la pipérine en présence de la potasse caustique. (M. CAHOURS.)

La pipérine paraît être une combinaison d'aniline avec un acide azoté particulier qui pourrait reproduire la pipérine en se combinant avec l'aniline dans la proportion de 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent de base. (MM. ROCHLEDER et WERTHEIM.)

Le *chlorhydrate de pipérine* est un sel cristallin que l'on obtient directement en mettant la pipérine au contact de l'acide chlorhydrique

gazeux ; il est soluble dans l'alcool, mais se décompose au contact de l'eau.

Le *chloroplatinate de pipérine* se prépare en mélangeant des dissolutions alcooliques concentrées de bichlorure de platine et de pipérine, aiguisées d'acide chlorhydrique. Ce sel, qui se présente en gros cristaux, le dissout dans l'alcool bouillant ; il est peu soluble dans l'eau, qui le décompose en partie.

Le *chloromercurate de pipérine* se dépose en cristaux jaunâtres, d'un mélange de dissolutions alcooliques de pipérine et de bichlorure de mercure dans les proportions de 1 partie d'alcali pour 2 parties de sel mercuriel.

PIPÉRIDINE. $C^{10}H^{11}Az$.

C^{10}.....	750,00	.....	70,58
H^{11}.....	137,50	.....	12,94
Az.....	175,00	.....	16,48
	1062,50		100,00

(M. Cahours.)

Cette base est liquide et incolore ; son odeur rappelle à la fois celle du poivre et de l'ammoniaque ; sa saveur est caustique. Elle ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et se dissout en toutes proportions dans l'eau.

La pipéridine précipite tous les sels métalliques que précipite l'ammoniaque ; elle se distingue toutefois de cet alcali en ce qu'elle ne dissout pas les oxydes de zinc et de cuivre.

Le sulfure de carbone, les chlorures d'acétyle, de benzoïle, de cumyle transforment la pipéridine en des composés analogues aux amides, tels que :

L'acide pipérylsulfocarbamique.....	$C^{22}H^{22}Az^2S^4$.
La pipérylbenzamide.....	$C^{24}H^{15}AzO^2$.
La pipérylcuminamide	$C^{30}H^{21}AzO^2$.

(Cahours.)

La pipéridine traitée par le sulfure de carbone produit une réaction très-vive qui se manifeste par une grande élévation de température ; le produit solide est repris par de l'alcool qui le dissout ; il se dépose un corps cristallisé en aiguilles, et auquel M. Cahours assigne la composition $C^{22}H^{22}Az^2S^4$, en se basant sur l'équation :

$$2(CS^2) + 2(C^{10}H^{11}Az) = C^{22}H^{22}Az^2S^4.$$

Ce produit représente probablement le *pipérylsulfocarbonate de pipéridine*. (Gerhardt.)

Les éthers iodhydriques de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'huile de

pomme de terre, en agissant sur la pipéridine, donnent naissance aux bases suivantes :

Éthylpipéridine.....	$(C^{10}H^{10},C^4H^5),Az.$	(Cahours.)
Méthylpipéridine.....	$(C^{10}H^{10},C^2H^3),Az.$	
Amylpipéridine.....	$(C^{10}H^{10},C^{10}H^{11}),Az.$	

L'action de l'éther éthyliodhydrique iodhydrique sur l'éthylpipéridine produit l'*oxyde de diéthylpipérylammonium*, $C^{10}H^{10},C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$. On obtient dans les mêmes conditions, avec l'éther méthyliodhydrique, l'*oxyde de diméthylpipérylammonium*, $C^{10}H^{10},C^2H^3,C^2H^3,AzO,HO$.

(M. Cahours.)

L'acide cyanique et le chlorure de cyanogène convertissent la pipéridine en un composé analogue à l'urée, et qui a reçu le nom de *pipérylurée*.

Une dissolution de sulfate de pipéridine mise en ébullition avec du cyanate de potasse produit également de la pipérylurée; la réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^{11}Az,HO,SO^3}_{\text{Sulfate de pipéridine.}} + KO,C^2AzO = KO,SO^3 + \underbrace{C^{12}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Pipérylurée.}}.$$

Lorsqu'on ajoute de la pipéridine dans l'éther cyanique de l'alcool, le mélange se prend en une masse cristalline : le corps formé dans ces circonstances est de l'*éthylpipérylurée*.

En remplaçant l'éther cyanique de l'alcool par du cyanure de méthylène, on obtient la *méthylpipérylurée*.

Ces trois corps ont pour formules :

$C^{12}H^{12}Az^2O^2$.....	Pipérylurée.
$C^{12}H^{11}(C^4H^5)Az^2O^2$.....	Éthylpipérylurée.
$C^{12}H^{11}(C^2H^3)Az^2O^2$.....	Méthylpipérylurée.

On obtient la pipéridine en distillant 1 partie de pipérine bien pure avec 2 $\frac{1}{2}$ à 3 parties de chaux potassée. Le produit de la distillation, recueilli dans un récipient refroidi, se compose d'eau, de deux bases volatiles distinctes, et d'une trace d'une substance neutre, douée d'une odeur aromatique agréable, rappelant les dérivés de la série benzoïque. En traitant le liquide brut par la potasse caustique en fragments, il se sépare une matière huileuse, légère, d'une odeur fortement ammoniacale et soluble en toute proportion dans l'eau. Celle-ci, soumise à la distillation, passe presque en entier entre 105° et 108°; vers la fin, le thermomètre monte rapidement jusqu'à 210°, et reste sensiblement stationnaire. Le produit le plus volatil, la pipéridine, qui forme plus des $\frac{9}{10}$ du liquide brut, étant soumis à une nouvelle rectification, distille intégralement à la température de 106°.

SELS DE PIPÉRIDINE.

La pipéridine se combine facilement avec les acides ; plusieurs sels de pipéridine s'obtiennent en beaux cristaux.

Chlorhydrate de pipéridine. — Le chlorhydrate de pipéridine se présente sous la forme de longues aiguilles incolores, très-solubles dans l'eau et l'alcool ; la dissolution alcoolique abandonne ce sel sous forme de longs prismes. Ces cristaux se volatilisent à une température peu élevée et ne s'altèrent pas à l'air.

Iodhydrate de pipéridine. — L'acide iodhydrique de pipéridine forme, avec la pipéridine, une combinaison cristallisée en longues aiguilles qui ressemblent beaucoup au chlorhydrate.

Chloroplatinate de pipéridine. — Le chlorhydrate de pipéridine donne, avec le bichlorure de platine, un composé très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, cristallisable en longues aiguilles.

Azotate de pipéridine. — Ce sel cristallise en petites aiguilles. On l'obtient en saturant la pipéridine par l'acide azotique affaibli et évaporant la liqueur dans le vide. Il est très-soluble dans l'alcool et se décompose, sous l'influence de la chaleur, en donnant des vapeurs douées d'une odeur empyreumatique.

Sulfate de pipéridine. — On obtient directement ce sel en saturant l'acide sulfurique par la pipéridine. Nous avons vu dans quelles conditions le sulfate de pipéridine produit de la pipérylurée.

Oxalate de pipéridine. — Une dissolution d'acide oxalique, saturée par la pipéridine, donne, par l'évaporation, de fines aiguilles d'oxalate de pipéridine, qu'on obtient parfaitement pures par une nouvelle cristallisation.

MÉTHYLPIPÉRIDINE. $C^{12}H^{13}Az$.

Lorsqu'on verse de l'éther méthyliodhydrique sur la pipéridine, il se produit une réaction des plus violentes ; si l'on n'avait pas la précaution d'ajouter l'éther goutte à goutte et de refroidir le tube dans lequel se fait la réaction, une portion notable de la matière se trouverait rejetée au dehors. Si l'on a employé deux volumes égaux des deux liquides, on obtient une masse cristallisée, blanche, soluble dans l'eau, et qui, traitée par la potasse, laisse séparer un liquide huileux, la méthylpipéridine, soluble dans l'eau, possédant une odeur ammoniacale analogue à celle de la pipéridine, mais plus aromatique. Mise en digestion sur de la potasse caustique en fragments, puis soumise à la rectification, la méthylpipéridine se présente sous la forme d'un liquide incolore, très-

mobile, doué d'une odeur ammoniacale aromatique, soluble dans l'eau, bouillant à la température de 118°, et formant avec les acides des combinaisons qui cristallisent parfaitement bien.

La méthylpipéridine s'échauffe, mais faiblement, dans son contact avec l'éther méthyliodhydrique; le mélange, placé dans un tube scellé à la lampe et chauffé au bain-marie, finit par se concrétionner entièrement. La masse, dissoute dans l'alcool, laisse cristalliser, par l'évaporation spontanée, de magnifiques cristaux d'*iodure de diméthylpipéryl-ammonium*, $C^{14}H^{16}Az,I$. Soumis à la distillation dans une cornue, ces cristaux se volatilisent en partie et se décomposent partiellement en éther méthyliodhydrique et en méthylpipéridine.

La méthylpipéridine forme, avec l'acide chlorhydrique, un sel qui cristallise en belles aiguilles incolores.

La dissolution de chlorhydrate de méthylpipéridine donne, avec le bichlorure de platine, du *chloroplatinate de méthylpipéridine* soluble dans l'eau et dans l'alcool, et qui, par l'évaporation spontanée de la dissolution alcoolique, se sépare tantôt sous forme d'aiguilles, tantôt sous forme de tables d'une belle teinte orangée.

ÉTHYLPIPÉRIDINE. $C^{14}H^{5}Az$.

La pipéridine, au contact de l'éther éthyliodhydrique, s'échauffe fortement, mais moins qu'avec l'éther méthyliodhydrique. Il faut néanmoins opérer avec précaution et refroidir la liqueur pour éviter les projections. Le mélange, chauffé au bain-marie dans des tubes fermés, se prend en une masse de beaux cristaux blancs qui, décomposés par la potasse, laissent passer une huile, l'éthylpipéridine, dont l'odeur, analogue à celle de la pipéridine, est moins ammoniacale et plus aromatique. Cette base, qui est incolore et très-mobile, bout à la température de 128°. Sa densité dans l'éthylpipéridine est plus faible que celle de l'eau; elle se dissout dans ce liquide, mais en moins forte proportion que la pipéridine : de la potasse en fragments, ajoutée à la dissolution, en sépare complétement la base. L'alcool et l'éther dissolvent facilement cet alcali.

L'éthylpipéridine s'échauffe à peine lorsqu'on la met en contact avec l'éther iodhydrique. En la chauffant pendant plusieurs jours au bain-marie, dans des tubes scellés à la lampe, avec un excès d'éther, on obtient une masse visqueuse qui surnage l'excès d'éther. L'eau la dissout facilement et en toutes proportions; la dissolution, placée dans le vide, ne cristallise pas. En la traitant par un excès d'oxyde d'argent récemment précipité et lavé, on obtient un dépôt d'iodure d'argent et un liquide qui donne, par l'évaporation dans le vide, des cristaux très-déliquescents d'*oxyde d'éthylpipérylammonium* doués d'une saveur amère et d'une forte réaction alcaline. Chauffés fortement, ils se décomposent en donnant un gaz inflammable et de l'éthylpipéridine : ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique en produisant de la chaleur. Cette dissolu-

tion, évaporée dans le vide, abandonne un chlorhydrate déliquescent qui cristallise en écailles et forme un précipité très-abondant dans une dissolution de bichlorure de platine. Dans les liqueurs étendues, le chloroplatinate se dépose en cristaux orangés qui présentent une grande ressemblance avec le chlorure double de platine et de potassium. L'éthylpipéridine se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un sel cristallisé en belles aiguilles douées de beaucoup d'éclat qui produisent, dans une dissolution de bichlorure de platine, un précipité soluble dans l'eau. Un mélange d'alcool et d'eau dissout facilement ce chloroplatinate d'éthylpipéridine et l'abandonne, par l'évaporation spontanée, en prismes jaunes très-volumineux.

AMYLPIPÉRIDINE. $C^{20}H^{21}Az$.

L'éther amyliodhydrique s'échauffe à peine dans son contact avec la pipéridine ; le mélange, étant exposé au bain-marie dans des tubes fermés, ne tarde pas à se concréter. L'expérience étant prolongée pendant quelques jours, si l'on reprend ces cristaux par un peu d'eau, puis qu'on distille sur des fragments de potasse caustique, il passe une liqueur limpide douée tout à la fois d'une odeur ammoniacale et amylique. Séché sur la potasse caustique fondue, puis distillé, c'est un liquide incolore, bouillant à 186°, moins soluble dans l'eau que la méthylpipéridine et l'éthylpipéridine. Cette base forme, avec la plupart des acides, des sels cristallisables.

L'*iodhydrate d'amylpipéridine* forme de larges lames éclatantes, et le chloroplatinate de la même base cristallise en prismes volumineux, très-durs et d'une belle teinte orangée.

ALCALIS ORGANIQUES PEU CONNUS.

Les autres alcalis que renferment les végétaux étant peu connus, nous nous bornerons à indiquer dans le tableau suivant les propriétés principales et l'origine de ceux qui ont été le plus étudiés :

NOMS DES ALCALIS.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Aconitine. . $C^{60}H^{47}AzO^{14}$.	L'aconitine offre tantôt l'aspect de grains blancs et pulvérulents, tantôt l'apparence d'une masse vitreuse translucide. Cette base est inodore, amère, vénéneuse, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, dans l'éther, et très-soluble dans l'alcool. Elle fond à 80° et se décompose au-dessus de 120°. L'acide sulfurique lui communique une teinte jaune qui vire bientôt au rouge violacé. L'iode produit avec l'aconitine un composé couleur de kermès. Les sels d'aconitine cristallisent difficilement. (M. STAHLSCHMIDT.)	On l'extrait de l'*Aconitum napellus*. (GEIGER et HESSE.)

NOMS DES ALCALIS.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Agrostemmine.	Cette base est cristallisable, de couleur jaune, très-fusible, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique la colore en rouge. Elle forme avec plusieurs acides des sels qui cristallisent facilement, tels que le *sulfate*, le *chlorure double d'or et d'agrostemmine*, le *chlorure double de platine et d'agrostemmine*.	L'agrostemmine se retire des semences de la nielle des blés (*Agrostemma githago.*) (M. SCHULZE.)
Atropine. . $C^{34}H^{23}AzO^{6}$.	L'atropine, ou *daturine*, se présente tantôt sous la forme d'aiguilles incolores, tantôt sous l'aspect d'une masse amorphe et transparente. Cette base est vénéneuse, fusible à 80°, légèrement volatile, peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'éther. Les dissolutions d'atropine, évaporées à l'air, prennent une odeur nauséabonde. Les sels d'atropine sont cristallisables et vénéneux. Ils ne sont précipités par le tannin qu'après avoir été additionnés d'acide chlorhydrique.	Cette base existe dans la belladone (*Atropa belladona*) et dans les graines de stramonium (*Datura stramonium*). (GEIGER, HESSE, MEIN.)
Chélérythrine	La chélérythrine, ainsi désignée à cause de la couleur rouge de ses sels, se dépose de sa dissolution alcoolique sous forme de petits mamelons cristallins qui, desséchés, donnent une poudre qui excite la membrane sternutatoire. Cette base se combine avec les acides, auxquels elle communique une belle couleur rouge. Elle est très-vénéneuse. La chélérythrine est probablement identique avec la sanguinarine, dont elle possède plusieurs propriétés.	Cet alcali se rencontre dans les feuilles de chélidoine (*Chelidonium majus*) et dans la racine du *Glaucium luteum*). (M. PROBST.)
Cocaïne.	Cet alcaloïde cristallise en petits prismes incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, doués d'une réaction alcaline. La cocaïne possède une saveur amère et communique une insensibilité passagère à la partie qu'elle touche. Elle fond à 98° et dégage des produits ammoniacaux à une température supérieure.	La cocaïne existe dans le coca (*Erythroxylon coca*). (MM. WŒHLER et NIEMANN.)
Colchicine.	La colchicine forme des prismes ou des aiguilles incolores, inaltérables à l'air, fusibles à une douce chaleur, solubles dans l'alcool, l'eau et l'éther. Cette base est amère et vénéneuse. Elle prend sous l'influence de l'acide azotique concentré une coloration violette qui vire peu à peu au vert-olive, puis au jaune. L'acide sulfurique lui communique une teinte brune. Les sels de colchicine sont généralement cristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool. Les acides minéraux, le bichlorure de platine et le tannin en séparent la colchicine.	La colchicine provient du colchique d'automne (*Colchicum autumnale*). (GEIGER, PELLETIER et CAVENTOU.)
Corydaline. . $C^{45}H^{27}AzO^{18}$. (RUICKHOLDT.)	Cet alcali est cristallisable, d'un blanc grisâtre, fusible au-dessous de 100°, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans les alcalis et l'éther. Il brunit sous l'influence directe des rayons du soleil et	On retire la corydaline de la racine de corydale (*C. bulbosa*) et de la racine d'aristoloche (*A. serpentaria*). (M. WACKENRODER.)

NOMS DES ALCALIS.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
	se colore en rouge au contact de l'acide azotique bouillant. La corydaline forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, sulfurique et acétique.	
Delphine.	Cette base est pulvérulente, légèrement jaunâtre, d'une saveur âcre et insupportable. Elle fond à 120°.	La delphine se retire des semences de staphisaigre (*Delphinium staphisagria*). (MM. LASSAIGNE et FENEULLE.)
Elléborine.	L'elléborine forme des cristaux incolores solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffée avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. Elle se dissout dans l'acide azotique, qu'elle colore en rouge.	L'elléborine est extraite de l'ellébore noir.
Émétine.	L'émétine récemment préparée est jaunâtre, mais elle brunit rapidement au contact de l'air. Cette base est amère, inodore, à peu près insoluble dans l'éther et l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et très-soluble dans l'alcool. Elle fond à 50°. L'émétine, introduite dans les voies digestives, détermine des vomissements.	Cette base provient du *Cephaelis ipecacuanha*. (PELLETIER et MAGENDIE.)
Hyoscyamine	L'hyoscyamine se présente tantôt à l'état amorphe, tantôt à l'état cristallin. Cette base, parfaitement desséchée, est inodore ; mais lorsqu'elle est humide, elle possède une odeur désagréable qui rappelle celle du tabac. L'eau, l'alcool et l'éther dissolvent l'hyoscyamine. Les acides la décomposent à chaud. L'iode forme avec l'hyoscyamine un composé couleur de kermès. Quand on chauffe l'hyoscyamine, elle fond, puis se volatilise en s'altérant partiellement. Prise intérieurement, l'hyoscyamine agit comme un poison narcotique. Les sels d'hyoscyamine sont presque tous cristallisables et vénéneux.	L'hyoscyamine s'extrait de la jusquiame (*Hyoscyamus niger*). (GEIGER et HESSE.)
Jervine. . . $C^{60}H^{45}Az^{2}O^{6}$. (WILL.)	La jervine est cristalline, incolore, à peu près insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque, et assez soluble dans l'alcool. Elle perd, à 100°, 4 équivalents d'eau de cristallisation, fond au-dessus de cette température et se décompose vers 200°. La jervine forme des sels solubles dans l'eau avec les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique.	On la retire de la racine de l'ellébore blanc (*Veratrum album*). (E. SIMON.)
Lobéline.	Cet alcali est oléagineux, volatil en partie, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est un narcotique violent. La lobéline forme avec les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique et oxalique, des sels cristallisables qui sont précipités par le tannin.	La lobéline se trouve dans le *Lobelia inflata*. (MM. BASTICK et PROCNER.)
Ménispermine. $C^{18}H^{12}AzO^{2}$.	La ménispermine est blanche, cristalline, fusible à 120°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle ne paraît pas être vénéneuse.	On extrait la ménispermine du *Menispermum coccu-lus*. (PELLETIER et COUERBE.)

NOMS DES ALCALIS.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Oxyacanthine	Cette base est blanche, fusible, cristallisable, d'une saveur âcre et amère, à peu près insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses. Les sels d'oxyacanthine ont une saveur amère ; plusieurs d'entre eux ont été obtenus à l'état cristallin.	L'oxyacanthine se retire de la racine d'épine-vinette. (POLEX.)
Paraménispermine	Cet alcali est insoluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éther, et se dissout avec facilité dans l'alcool. Il fond à 250° et donne, en se volatilisant, des vapeurs blanches qui se condensent sous une forme cristalline par le refroidissement.	La paraménispermine accompagne la ménispermine dans les coques du Levant.
Pélosine . . . $C^{36}H^{21}AzO^6$.	La pélosine hydratée, ou *cissampéline*, est pulvérulente, inodore, insoluble dans l'eau, d'une saveur à la fois douce et amère. Elle s'altère au contact de l'air et se résinifie par l'action de l'acide azotique. Lorsqu'on la chauffe à 100°, elle perd de l'eau et devient soluble dans l'alcool et l'éther ; sa solution éthérée la dépose, par l'évaporation, sous la forme d'un vernis amorphe et transparent.	On l'extrait de la racine de *Pareira brava* (*Cissampelos pareira*). (M. WIGGERS.)
Picrotoxine . . . $C^{10}H^6O^4$. (OPPERMANN.)	La picrotoxine cristallise en prismes quadrilatères incolores, qui sont inaltérables à l'air, inodores, d'une saveur amère et neutres aux réactifs colorés. Cette base se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les acides la dissolvent aussi, mais sans former de sels. Elle est vénéneuse. La baryte, la chaux, la strontiane et l'oxyde de plomb se combinent avec la picrotoxine.	La picrotoxine se retire de la coque du Levant. (BOULLAY.)
Sanguinarine. $C^{36}H^{17}AzO^8$.	Cet alcali est pulvérulent, jaune, insipide, fusible, très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Il provoque l'éternuement. La sanguinarine se colore en rouge dans une atmosphère qui contient des vapeurs acides. Elle forme avec les acides des sels rouges, d'une saveur amère et très-solubles dans l'eau. D'après M. Schiel, la sanguinarine est identique avec la chélérythrine.	La sanguinarine provient de la racine de *Sanguinaria canadensis*. (DANA.)
Spartéine. . . . $C^{16}H^{13}Az$.	La spartéine est huileuse, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur analogue à celle de l'aniline, d'une saveur amère. Elle bout à 287°, et se dissout à peine dans l'eau. Cette base est vénéneuse. Elle précipite le chlorure de cuivre en vert et l'acétate de plomb en blanc.	On retire la spartéine du *Spartium scoparium*. (M. STENHOUSE.)
Vératrine . . $C^{34}H^{21}AzO^6$.	Cette base est cristalline, verdâtre, fusible, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool. La vératrine est extrêmement vénéneuse. Elle se colore en jaune, puis en rouge au contact de l'acide sulfurique. Les sels formés par la vératrine sont amers et vénéneux.	La vératrine se trouve dans la cévadille (graine du *Veratrum sabadilla*) et dans l'ellébore blanc (*Veratrum album*. (MEISSNER.)

ALCALIS ARTIFICIELS.

BASES EXTRAITES DE L'HUILE DE HOUILLE.

On avait annoncé depuis longtemps que les matières neutres azotées donnaient naissance, par leur distillation, à des alcalis organiques volatils.

MM. Runge et Hofmann, après avoir examiné cette question, sont parvenus à retirer de l'huile de houille trois alcalis volatils particuliers.

Les huiles qui proviennent de la distillation de la houille peuvent être divisées en huiles plus lourdes et en huiles plus légères que l'eau.

Les bases se trouvent dans l'huile pesante.

KYANOL, OU ANILINE. $C^{12}H^7Az$.

C^{12}.....	900,00	.. ..	77,41
H^7.....	87,50	.....	7,52
Az.....	175,00	.....	15,07
	1162,50		100,00

Cet alcali se produit dans un grand nombre de circonstances; il a été nommé successivement *cristallin* par Unverdorben, *aniline* par M. Fritzsche, *benzidame* par M. Zinin, et *phénylamine* par M. Hofmann.

Propriétés. — L'aniline est liquide, incolore; elle ne se solidifie pas à — 20°; elle forme sur le papier des taches qui disparaissent par la chaleur. Elle bout à 182°. Elle est peu soluble dans l'eau, et soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Sa densité de vapeur est égale à 3,022. (M. Barral.)

La formule $C^{24}H^{14}Az^2$ correspond à 4 volumes d'aniline.

La saveur de l'aniline est brûlante : cette base est plus lourde que l'eau ; sa densité est 1,028. Lorsqu'on l'expose à l'air, elle se résinifie et verdit le sirop de violette.

L'aniline n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. (M. Laurent.)

L'aniline dissout à chaud le soufre, le phosphore; elle paraît être vénéneuse ; elle est sans action sur le papier de tournesol.

Quand on retire l'aniline de sa combinaison avec l'acide oxalique, on obtient un hydrate qui a pour formule : $C^{12}H^7Az,HO$.

L'acide azotique fumant colore l'aniline en bleu; la chaleur la plus faible fait passer au jaune cette teinte bleue, et détermine une réaction très-vive dans laquelle l'aniline se convertit en acide carbazotique.

L'aniline prend une belle teinte bleue sous l'influence des hypochlorites alcalins ou d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Ces réactions caractéristiques permettent de reconnaître facilement l'aniline et ont été utilisées dans la teinture.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse transforme l'aniline en chloranile ou quinon perchloré $C^{12}Cl^4O^4$.

Le protochlorure de phosphore agit vivement sur l'aniline, et donne naissance à un corps cristallisable.

L'aniline réduit à froid le permanganate de potasse en dissolution en formant du carbonate et de l'azotate de potasse.

En chauffant à 180° un mélange de bichlorure de carbone et d'aniline, il se produit, outre une matière colorante rouge, une base, la *cyanotriphénylamine*, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et cristallisant dans l'alcool en lames quadrangulaires allongées et incolores. Cette base a pour formule $C^{38}H^{17}Az^3$. Son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Sa formation peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{6(C^{12}H^7Az)}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^2Cl^4}_{\text{Bichlorure de carbone.}} = \underbrace{C^{38}H^{17}Az^3HCl}_{\text{Chlorhydrate de cyanotriphénylamine.}} + \underbrace{3(C^{12}H^7Az,HCl)}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}.$$

Cette base peut être considérée comme une triamine, dérivée de 3 équivalents d'aniline, ou comme une diamine analogue à la mélaniline. On voit que, dans cette réaction, le chlorure de carbone disparaît : ses éléments prenant part à la formation des nouveaux composés qui prennent naissance. (M. HOFMANN.)

Cette réaction a été le point de départ de celles qui servent aujourd'hui à transformer l'aniline en matières colorantes diverses.

Le chloroforme réagit également sur l'aniline en produisant une nouvelle base cristalline, légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'acide et l'éther, la *formyldiphényldiamine*, $C^{26}H^{12}Az^2$. Elle prend naissance d'après la réaction représentée par l'équation :

$$\underbrace{4(C^{12}H^7Az)}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{2(C^2HCl^3)}_{\text{Chloroforme.}} = \underbrace{C^{26}H^2Az^2,HCl}_{\text{Chlorhydrate de formyldiphénylidiamine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^7Az,HCl)}_{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}.$$

L'aniline, chauffée avec du sulfure de carbone dans un tube de porcelaine exposé à la température rouge, se décompose en laissant un abondant résidu de charbon brillant, tandis que les acides sulfhydrique et sulfocyanhydrique passent à la distillation. Il est probable que, dans un premier temps de la réaction, il y a formation de sulfocyanure de phényle; la chaleur décompose ultérieurement ce composé en acide sulfocyanhydrique et en charbon. (M. SCHLAGDENHAUFFEN.)

L'essence d'amandes amères donne avec l'aniline de la benzoïlanilide $C^{26}H^{11}Az$.

Lorsqu'on fait réagir sur l'aniline : 1° l'éther éthylbromhydrique ou l'éther éthyliodhydrique, 2° les éthers méthyliodhydrique ou amyl-

bromhydrique, 3° les éthers amyliodhydrique ou amylbromhydrique, 4° l'éther cétyliodhydrique, on obtient de l'iodhydrate ou du bromhydrate d'*éthylaniline*, du bromhydrate ou de l'iodhydrate de *méthylaniline*, du bromhydrate ou de l'iodhydrate d'*amylaniline*, de l'iodhydrate de *cétylaniline*.

Ces différents sels, décomposés par la potasse ou l'oxyde d'argent, donnent des bases organiques nouvelles, dont voici les formules :

Éthylaniline	$C^{16}H^{11}Az$	(Hofmann.)
Méthylaniline	$C^{14}H^{9}Az$	
Amylaniline	$C^{22}H^{17}Az$	
Cétylaniline	$C^{44}H^{39}Az$	(Fridau.)

L'éthylaniline, l'amylaniline, la cétylaniline, traitées par les éthers iodhydriques de l'alcool, de l'huile de pomme de terre, de l'éthal, se transforment en iodhydrates de *biéthylaniline*, de *biamylaniline*, de *bicétylaniline*, dont les bases peuvent être isolées à l'aide de la potasse ou de l'oxyde d'argent. Ce sont :

La biéthylaniline	$C^{20}H^{15}Az$	(Hofmann.)
La biamylaniline	$C^{32}H^{27}Az$	
La bicétylaniline	$C^{76}H^{71}Az$	(Fridau.)

Il existe une analogie incontestable entre les alcaloïdes résultant de l'action des radicaux alcooliques sur l'ammoniaque et les bases organiques que nous venons de citer ; on peut en effet considérer l'aniline et ses dérivés comme de l'ammoniaque dans les molécules de laquelle 2 ou 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par un nombre correspondant de molécules organiques, et écrire leurs formules de la manière suivante :

Ammoniaque ..... $AzH^3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Aniline (phénylamine) ..... $C^{12}H^7Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Éthylaniline ..... $C^{16}H^{11}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Biéthylaniline ..... $C^{20}H^{15}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ Az.

Méthylaniline ..... $C^{14}H^9Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Amylanilin e ..... $C^{22}H^{17}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{10}H^{11} \\ Az \end{matrix}\right\}$ Az.

Biamylaniline..... $C^{32}H^{16}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$ Az.

Cétylaniline..... $C^{44}H^{39}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{32}H^{33} \\ H \end{matrix}\right\}$ Az.

Bicétylaniline..... $C^{76}H^{71}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \end{matrix}\right\}$ Az.

M. Hofmann, à qui l'on doit ces recherches intéressantes sur l'action mutuelle des éthers et de l'aniline, est parvenu à remplacer dans l'éthylaniline et dans la méthylaniline un autre équivalent d'hydrogène par les groupes organiques $C^{2}H^{3}$ (méthyle), $C^{10}H^{11}$ (amyle). Il a produit ainsi :

La méthyléthylaniline..... $C^{18}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ Az.

L'amyléthylaniline..... $C^{26}H^{21}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ Az.

L'amylméthylaniline..... $C^{24}H^{19}Az = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\}$ Az.

Une dissolution d'aniline dans l'eau peut être considérée comme un hydrate d'oxyde de phénylammonium, dont 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par des molécules d'un même radical ou de radicaux différents. On aurait ainsi les composés suivants :

$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az,O,HO.	$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ Az,O,HO.	$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ Az,O,HO.	$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix}\right\}$ Az,O,HO.
Hydrate d'oxyde d'ammonium.	Hydrate d'oxyde de phénylammonium.	Hydrate d'oxyde de triéthylphénylammonium.	Hydrate d'oxyde de méthyléthylamylphénylammonium.

L'aniline forme, avec les différents acides, des sels cristallisés incolores; lorsqu'ils sont humides, ils rougissent à l'air; ils ont, comme l'aniline, la propriété de se colorer en violet avec l'hypochlorite de chaux. La réaction suivante est très-caractéristique : une petite quantité de sel d'aniline est mélangée sur de la porcelaine avec de l'acide sulfurique ; en ajoutant une goutte d'une dissolution de chromate de potasse, il se produit pendant quelques instants une magnifique couleur bleue.

(M. Beissenhirtz.)

Voici les principaux sels d'aniline :

Chlorhydrate d'aniline.....	$C^{12}H^7Az,HCl$.
Chloromercurate d'aniline..	$C^{12}H^7Az,HgCl$.
Iodhydrate d'aniline.....	$C^{12}H^7Az,HI$.
Phosphate d'aniline.....	$(C^{12}H^7Az)^2,PhO^5,3HO$.
Biphosphate d'aniline.....	$C^{12}H^7Az,PhO^5,3HO$.
Sulfocyanhydrate d'aniline..	$C^{12}H^7Az,C^2AzHS^2$.
Oxalate d'aniline.....	$C^{12}H^7Az,C^2O^3,HO$.
Citrate d'aniline.....	$C^{12}H^7Az,2HO,C^{12}H^5O^{14}$.

L'aniline peut donner des composés platiniques analogues aux composés ammoniaco-platiniques :

1° Un sel violet, correspondant au sel vert de Magnus : $PtCl,C^{12}H^7Az$;

2° Un sel rose, correspondant au sel de Reiset : $PtCl^2,C^{12}H^7Az$;

3° Un sel grenat, qui constitue le chlorhydrate du sel violet : $PtCl,C^{12}H^7Az,HCl$.

Le bichlorure de platine forme en outre, avec le chlorhydrate d'aniline, un composé qui a pour formule : $PtCl^2,C^{12}H^7Az,HCl$.

(M. RAEWSKY.)

L'aniline se comporte dans ses réactions exactement comme l'ammoniaque ; on obtient, en effet, des composés qui correspondent aux amides de la série ammoniacale, et qui ne diffèrent des sels d'aniline que par de l'eau. On prépare ainsi :

1° De l'*oxanilide*, $C^2O^2,C^{12}H^6Az$, en soumettant à la distillation de l'oxalate d'aniline;

2° De la *formanilide*, $C^2HO^2,C^{12}H^6Az$;

3° De la *benzanilide*, $C^{14}H^5O^2,C^{12}H^6Az$, en mélangeant du chlorure de benzoïle et de l'aniline ;

4° L'*acide sulfanilique*, ou *phénylsulfamique*, $S^2O^6,C^{12}H^7Az$, correspondant à l'acide oxamique, $C^4O^6H^3,Az$, se produit dans la distillation du sulfate d'aniline. (GERHARDT.)

Dans la réaction du sulfure de carbone sur l'aniline, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il reste de la *sulfocarbanilide*, $CS,C^{12}H^6Az$.

(M. HOFMANN.)

Si l'on fait réagir sur ce corps une dissolution alcoolique de potasse, le soufre se trouve remplacé par de l'oxygène, et l'on obtient la *carbanilide*, $CO,C^{12}H^6Az$.

Le chlorure de cyanogène, l'eau et l'aniline ont donné la *chlorocyanilide*, $C^6Az^8Cl,C^{24}H^{12}Az^2$. (M. LAURENT.)

En faisant réagir du fluorure de silicium sur de l'aniline, on a obtenu la *fluosilicanilide*. (MM. LAURENT et DELBOS.)

L'acide acétique anhydre et l'aniline forment de superbes cristaux lamelleux d'*acétanilide*, $C^{12}H^6Az,C^4H^3O^2$.

L'aniline et l'acide citraconique anhydre donnent naissance au *citra-*

conanile, connu aussi sous le nom de *phénylcitraconimide*, ayant pour formule $C^{10}H^4(C^{12}H^5)AzO^4$.

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique transforme la phénylcitraconimide en *dinitrophénylcitraconimide*, ou *citracobinitranile*, $C^{10}H^4(C^{12}H^3)(AzO^4)^2AzO^4$. (M. GOTTLIEB.)

Un mélange d'acide pyrotartrique et d'aniline, chauffé à 100°, donne une masse cristalline, dure, d'un rouge sale, de *pyrotartranile*, ou *phényl-pyrotartramide*, $C^{22}H^{11}AzO^4$, qui cristallise en fines aiguilles blanches, sans odeur et sans saveur ; les alcalis en dissolution le transforment en *acide pyrotartranilique*. Traité par l'acide azotique, le pyrotartranile se convertit en *pyrotartranitranile*, $C^{22}H^{10}Az^2O^8$, qui se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, et donne, par l'ébullition avec les alcalis, de l'*acide pyrotartronitranilique*, $C^{22}H^{12}Az^2O^{10}$; par l'ébullition avec les alcalis solides, il se dédouble en acide pyrotartrique et en aniline. (M. ARPPE.)

Aux anilides précédemment citées nous ajouterons les suivantes, obtenues par Laurent, Gerhardt et M. Cahours.

Acides anilidiques correspondant aux acides amidiques.

1° Acide oxanilique.....	$C^4O^5,C^{12}H^6Az,HO$.
2° Acide malanilique.....	$C^{20}H^{10}AzO^7,HO$.
3° Acide succinanilique...	$C^8H^4O^5,C^{12}H^6Az,HO$.
4° Acide phtalanilique....	$C^{16}H^4O^5,C^{12}H^6Az,HO$.
5° Acide subéranilique....	$C^{16}H^{12}O^5,C^{12}H^6Az,HO$.
6° Acide camphoranilique.	$C^{21}H^{10}O^5,C^{12}H^6Az,HO$.

Anilides correspondant aux amides.

1° Succinanilide.....	$C^{32}H^{16}Az^2O^4$.
2° Malanilide	$C^{32}H^{16}Az^2O^6$.
3° Subéranilide.....	$C^{40}H^{24}Az^2O^4$.
4° Oxaluranilide.....	$C^{18}H^9Az^3O^6$.
5° Anisanilide.....	$C^{28}H^{13}AzO^4$.
6° Benzilanilide.....	$C^{40}H^{17}AzO^4$.
7° Cinnanilide.....	$C^{30}H^{13}AzO^2$.
8° Cuminanilide.....	$C^{32}H^{17}AzO^2$.

Anîles correspondant aux nitriles.

1° Succinanile	$C^{20}H^9AzO^4$.
2° Malanile.....	$C^{20}H^9AzO^6$.
3° Phtalanile	$C^{28}H^9AzO^4$.
4° Camphoranile.....	$C^{32}H^{19}AzO^4$.

L'aniline se prête parfaitement aux phénomènes de substitution, et donne des corps dans lesquels l'hydrogène de l'aniline est remplacé par du chlore, du brôme, de l'acide hypo-azotique, etc. Lorsque la substitution n'a pas été poussée trop loin, les corps dérivés de l'aniline restent basiques. Ainsi les composés $C^{12}H^6ClAz$, $C^{12}H^6BrAz$, $C^{12}H^6(AzO^4)Az$, sont

des bases et se combinent avec les acides pour former des sels, tandis que les corps $C^{12}H^5Br^2Az$, — $C^{12}H^4Br^3Az$, — $C^{12}H^4Cl^3Az$, — $C^{12}H^4ClBr^2Az$, ont perdu leurs propriétés basiques.

Pour obtenir les corps précédents qui dérivent de l'aniline par substitution, on ne fait pas agir seulement le chlore ou l'acide azotique sur l'aniline, mais on soumet à l'influence des alcalis la chlorisatine, la bromisatine, etc., qui, en se décomposant, donnent de la chloraniline, de la bromaniline. (MM. HOFMANN et MUSPRATT.)

Il paraît que la propriété que possèdent certains champignons appartenant au genre *Boletus*, de changer de couleur lorsqu'on entame leur chair, qui, d'abord incolore, devient d'une belle teinte indigo, est due à une matière colorante difficilement miscible à l'eau, se résinifiant à l'air, possédant les propriétés de l'aniline, et donnant, avec les agents oxydants, les mêmes colorations que celles produites par cet alcaloïde et ses sels. (M. PHIPSON.)

PRÉPARATION. — L'aniline se forme :

1° En chauffant dans un tube fermé de l'acide phénique saturé d'ammoniaque ; c'est ce qui la fait considérer à juste titre comme l'amide de l'acide phénique :

$$\underset{}{AzH^3} + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Acide phénique.}} = 2HO + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}.$$

2° Dans l'action d'une dissolution alcoolique de potasse ou du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzine. (M. ZININ.)

$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6SH = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + 4HO + 6S.$$

3° La nitrobenzine, chauffée avec du sulfure de carbone dans un tube fermé et à la température de 160°, donne de l'aniline.
(M. SCHLAGDENHAUFFEN.)

4° Dans la distillation de l'acide anthranilique et de l'acide carbanilique, qui se dédoublent en acide carbonique et en aniline.
(M. FRITZSCHE, M. CHANCEL.)

$$\underbrace{C^{14}H^7O^4Az}_{\text{Acide anthranilique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}.$$

5° Dans l'action de la potasse sur l'indigo ou sur l'isatine. (M. FRITZSCHE.)
On obtient l'aniline avec facilité en chauffant avec un excès de potasse l'indigo, qui donne ainsi de 10 à 20 pour 100 d'aniline.

6° Dans la distillation de la chaux avec le nitrobenzoène ou la salicylamide.

7° L'aniline prend également naissance lorsque l'arsénite de potasse ou de soude réagit sur la nitrobenzine. On fait digérer la nitrobenzine avec une dissolution d'acide arsénieux dans une lessive de soude caustique concentrée, ou bien on introduit cette dissolution dans une cornue tubulée, on la porte à l'ébullition et l'on y fait couler goutte à goutte de la nitrobenzine. Dans ces circonstances, cette dernière est transformée en aniline qui distille, et qu'on n'a qu'à saturer par une dissolution alcoolique d'acide oxalique pour obtenir de l'oxalate d'aniline parfaitement pur.

(M. Wœhler.)

8° On peut, comme l'a proposé M. Kopp, préparer l'aniline en traitant directement le goudron, tel qu'il se trouve dans les usines à gaz, par de l'acide chlorhydrique du commerce, ou par de l'acide sulfurique étendu de trois à quatre fois son volume d'eau. Il est facile d'imaginer des appareils mécaniques au moyen desquels on peut parvenir à mélanger entièrement le goudron avec l'acide ; à défaut d'appareil spécial, on arrive au même but en remplissant un tonneau à moitié de goudron, ajoutant $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{6}$ de son volume d'acide, et roulant et agitant le tonneau jusqu'à ce que l'acide ait pu s'emparer de toutes les substances capables de s'y combiner. On laisse écouler le tout dans une citerne où peu à peu s'effectue la séparation du goudron proprement dit d'avec la partie aqueuse. Le même liquide acide sert au traitement d'une nouvelle quantité de goudron, jusqu'à ce que les bases aient à peu près saturé l'acide. On obtiendrait ainsi une solution aqueuse très-impure, mais renfermant les chlorhydrates ou sulfates d'ammoniaque et des autres bases contenues dans le goudron, telles que l'aniline, la quinoléine, le pyrrhol, la pyridine, la lutidine, la toluidine, la cumidine, etc. En évaporant la solution de ces sels presque jusqu'à siccité, introduisant le résidu dans un alambic et ajoutant un excès de lait de chaux (pour pouvoir employer sans inconvénient la chaux, il est préférable de faire usage d'acide chlorhydrique, qui forme du chlorure de calcium très-soluble), les bases sont mises en liberté. L'ammoniaque, étant la base la plus volatile, se dégage d'abord et peut être recueillie à part. En chauffant à une température de plus en plus élevée, les autres bases se dégagent ensuite et se condensent dans le serpentin. L'aniline se trouve parmi les liquides distillant entre 150° et 250°.

La manipulation du goudron étant une opération très-désagréable et présentant beaucoup d'inconvénients, il est mieux, dans un grand nombre de cas, de distiller d'abord le goudron et de n'opérer que sur les huiles distillées plus pures et plus limpides.

9° L'huile de goudron de houille contient une quantité notable d'aniline, que l'on peut extraire de la manière suivante. On agite cette huile avec de l'acide chlorhydrique ; la liqueur, clarifiée par le repos, est évaporée jusqu'à ce qu'elle dégage des vapeurs piquantes. On la filtre, puis on la traite par la potasse caustique qui précipite l'aniline et la quinoléine. Ces deux bases ainsi obtenues sont fortement colorées par des

huiles neutres empyreumatiques. Pour les purifier, on les dissout dans l'éther, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique dans la liqueur, qui se divise immédiatement en deux couches distinctes : la couche inférieure est une dissolution acide des deux chlorhydrates d'aniline et de quinoléine; la couche supérieure est de l'éther chargé des huiles colorantes. On décante la liqueur acide et on la décompose par la potasse caustique ; l'aniline et la quinoléine, mises en liberté, peuvent alors être séparées par la distillation. En ayant le soin de recueillir les produits qui distillent dans trois récipients différents, on trouve de l'aniline pure dans le récipient intermédiaire. (M. HOFMANN.)

10° L'acétate de fer réagit sur la nitrobenzine pour la convertir en aniline, tandis que le sulfate, l'oxalate de fer sont sans action. On introduit dans une cornue 1 partie de nitrobenzine et une dissolution d'acétate de fer renfermant 3 parties de sel; on chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures, puis on filtre le contenu de la cornue, après l'avoir délayé avec de l'eau, s'il était devenu trop pâteux. On lave le résidu avec de l'eau bouillante (il consiste principalement en hydrate de peroxyde de fer), et l'on distille toutes les liqueurs filtrées réunies. Le liquide condensé est formé d'eau, d'acide acétique et d'acétate d'aniline. On y ajoute de l'acide sulfurique concentré, qui forme du sulfate d'aniline, et l'on distille pour recueillir l'acide acétique, ou bien on évapore presque jusqu'à siccité dans une capsule et au bain-marie. On peut purifier le sulfate d'aniline par cristallisation dans l'alcool, ou bien l'on ajoute de la potasse caustique, qui met l'aniline en liberté, et l'on distille enfin cette dernière, soit seule, soit en présence de la potasse caustique. (M. BÉCHAMP.)

11° M. Hofmann a fait voir, le premier, qu'une solution alcoolique de nitrobenzine, additionnée d'acide chlorhydrique ou sulfurique, mise en contact avec du zinc ou du fer, se transforme en aniline. L'intervention de l'alcool n'est pas indispensable pour réduire la nitrobenzine par l'hydrogène naissant.

Pour préparer l'aniline par ce procédé, on introduit dans un vase de la nitrobenzine et du zinc, et l'on y ajoute graduellement de l'acide sulfurique étendu, ou même encore (à cause de la grande solubilité du chlorure de zinc dans l'eau), de l'acide chlorhydrique, de manière à entretenir un léger dégagement d'hydrogène. Peu à peu la nitrobenzine disparaît et se transforme en aniline, qui reste en dissolution à l'état de sulfate ou de chlorhydrate. Pour l'isoler, on décante la solution aqueuse qui renferme les sels de zinc et d'aniline, on ajoute de la soude caustique en excès, et l'on distille : l'aniline se dégage avec la vapeur d'eau. (M. GEUTHER.)

La préparation de l'aniline par la nitrobenzine, l'acide acétique et le fer, est à préférer à toutes les autres méthodes. On introduit dans une cornue d'un demi-litre, environ 50 grammes de nitrobenzine du commerce, un égal volume d'acide acétique faible, et 100 grammes de

limaille de fer. Au bout de quelques minutes, une vive effervescence se produit et une condensation assez abondante se fait dans le récipient, qu'il est bon de maintenir refroidi. Lorsque l'effervescence est calmée, on verse de nouveau dans la cornue les matières qui ont passé dans le récipient, et l'on distille jusqu'à siccité. Le récipient contient un mélange d'eau et d'aniline ; les deux liquides, ayant à peu près la même densité, se superposent difficilement, mais l'addition de quelques gouttes d'éther qui se dissolvent dans l'aniline, ramène celle-ci à la surface ; on la décante et on la laisse séjourner sur du chlorure de calcium pendant quelque temps. Une seule rectification suffit pour obtenir l'aniline parfaitement pure. Les résidus que renferme la cornue contiennent encore de l'aniline en grande quantité, sans doute à l'état d'acétate. Pour retirer cette aniline, on lave la cornue avec de l'eau distillée, puis on évapore à sec la liqueur filtrée ; enfin, on décompose le résidu par la chaux dans une cornue de grès. On peut rectifier l'aniline ainsi obtenue avec celle qui provient de la première opération. Il est à remarquer que la préparation de l'aniline réussit infiniment mieux sur de petites quantités de nitrobenzine que sur des masses considérables. (M. Béchamp, M. Drion.)

CHLORANILINE. $C^{12}H^6ClAz$.

La chloraniline a été découverte par M. Hofmann. Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les huiles grasses et les huiles essentielles. Ses cristaux ont la forme d'octaèdres réguliers ; son odeur est agréable, sa saveur aromatique et brûlante. Elle est très-volatile ; son action sur le curcuma et le tournesol est nulle ; elle fait passer au vert le papier de dahlia.

Les sels de chloraniline cristallisent avec une grande facilité ; ils sont incolores lorsqu'ils sont neutres ; insolubles dans l'eau et l'alcool ; leur dissolution colore en jaune la moelle de sureau et le bois de pin. Les alcalis et les carbonates alcalins en précipitent la chloraniline à l'état cristallin.

M. Hofmann a examiné les sels suivants :

Sulfate de chloraniline.....	$C^{12}H^6ClAz,SO^3,HO$.
Bioxalate de chloraniline.....	$C^{12}H^6ClAz,(C^2O^3)^2,3HO$.
Chlorhydrate de chloraniline	$C^{12}H^6ClAz,HCl$.
Chloroplatinate de chloraniline...	$C^{12}H^6ClAz,HCl,PtCl^2$.

La chloraniline s'obtient en distillant avec précaution un mélange de chlorisatine et de potasse caustique. Sous l'influence d'un mélange de potasse et d'acide chlorhydrique, elle produit d'abord de l'*acide chlorophénisique*, $C^{12}H^3Cl^3O^2$, et ensuite du *chloranile*, $C^{52}Cl^4O^4$.

Par l'action du chlore, elle donne de l'acide chlorophénisique, $C^{12}H^3Cl^3O^2$, et de l'*aniline trichlorée*, $C^{12}H^4Cl^3Az$, qui est une substance neutre.

Le brôme, en réagissant sur la chloraniline, donne de la *chlorodibromaniline*, qui a pour formule $C^{12}H^4ClBr^2Az$.

La chaux anhydre transforme la chloraniline en aniline.

La chloraniline, chauffée pendant quelques jours à 100° en présence de l'éther bromhydrique, donne une base nouvelle, l'*éthylchloraniline*, qui a pour formule $(H,C^{12}H^4Cl,C^4H^5)Az$; elle a l'apparence d'une huile jaune et une odeur d'essence d'anis.

Sous l'influence de l'éther bromhydrique, l'éthylchloraniline se convertit en *biéthylchloraniline*, $Az(C^{12}H^4Cl,C^4H^5,C^4H^5)$.

ANILINE BICHLORÉE. $C^{12}H^5Cl^2Az$.

La découverte de l'aniline bichlorée est due à M. Hofmann, qui l'a obtenue en faisant réagir la potasse sur la bichlorisatine ; elle se condense dans le récipient sous forme de prismes allongés.

ANILINE TRICHLORÉE. $C^{12}H^4Cl^3Az$.

Le résidu de la réaction du chlore sur la chloraniline, composé d'aniline trichlorée et d'acide chlorophénisique, soumis à la distillation avec de la potasse, donne de l'aniline trichlorée, qui se condense en longues aiguilles dans le récipient. (MM. Erdmann et Hofmann.)

FORMYLDIPHÉNYLDIAMINE. $C^{26}H^{12}Az^2$.

Cette base s'obtient en faisant réagir le chloroforme sur l'aniline dans un tube fermé, à la température de 190°. Le liquide se concrète bientôt en une masse cristalline composée de chlorhydrate d'aniline et un sel de la nouvelle base qui est obtenue libre en ajoutant de la potasse caustique ; elle se précipite sous la forme d'une poudre cristalline jaunâtre, que l'on purifie par des lavages à l'eau tiède. Elle est insoluble dans l'eau ; mais elle se dissout très-facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle se combine avec les acides et forme des sels cristallisables dont les dissolutions sont précipitées par la potasse et l'ammoniaque. Il y a reproduction d'aniline en même temps qu'il se forme d'autres corps qui n'ont pas encore été examinés.

La production de la formyldiphényldiamine par la réaction du chloroforme sur l'aniline peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{4(C^{12}H^7Az)}_{\text{Aniline (phénylamine).}} + \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} = \underbrace{C^{26}H^{12}Az^2,HCl}_{\text{Chlorhydrate de formyldiphényldiamine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^7Az,HCl)}_{\text{Chlorhydrate de phénylamine.}}.$$

(M. Hofmann.)

BROMANILINE. $C^{12}H^6BrAz$.

La bromaniline est incolore et cristallise en octaèdres réguliers : à 50°,

elle se transforme en une huile violette qui, en se solidifiant, fait descendre le thermomètre à 16°. On l'obtient par l'action de la potasse sur la bromisatine. M. Hofmann, qui l'a obtenue le premier, a étudié les sels suivants, qui possèdent les mêmes réactions que les sels de chloraniline :

Oxalate de bromaniline.....	$C^{12}H^6BrAz,C^2O^3,HCl$.
Chlorhydrate de bromaniline....	$C^{12}H^6BrAz,HCl$.
Chloroplatinate de bromaniline..	$C^{12}H^6BrAz,HCl,PtCl^2$.

L'action de l'éther iodhydrique sur la bromaniline donne une base organique nouvelle, l'*éthylbromaniline*, $Az(H,C^{12}H^4Br,C^4H^5)$.

BIBROMANILINE. $C^{12}H^5Br^2Az$.

La bibromaniline, ou aniline bibromée, a été étudiée pour la première fois par M. Hofmann. Cette base cristallise en prismes quadrilatères ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, et fond entre 50° et 60°. Ses combinaisons avec les acides présentent peu de stabilité. On l'obtient en traitant la bibromisatine par la potasse.

Bromaniloïde. — On obtient, par l'action du brôme sur l'aniline, la bromaniline et la bibromaniline, une substance neutre, $C^{12}H^4Br^3Az$, que M. Fritzsche avait appelée *bromaniloïde*, et que M. Hofmann a nommée *aniline tribromée*.

Bibromochloraniline. — En traitant la chloraniline par du brôme, la réaction est très-vive, le mélange se colore en violet ; en le lavant avec de l'eau et en le soumettant à l'action de l'alcool, qui le dissout, on obtient, par l'évaporation, des prismes incolores d'un nouveau corps auquel M. Hofmann, qui l'a découvert, a donné le nom de *bibromochloraniline*, $C^{12}H^4ClBr^2Az$.

IODANILINE. $C^{12}H^6IAz$.

L'iode se dissout dans l'aniline en produisant un liquide coloré en brun qui contient de l'iodhydrate d'aniline, et une base nouvelle, l'*iodaniline*, que l'ammoniaque précipite de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique et dans laquelle 1 équivalent d'iode remplace un des équivalents d'hydrogène de l'aniline. Cette nouvelle base iodée, découverte et étudiée par M. Hofmann, présente beaucoup d'analogie avec l'aniline, et surtout avec la chloraniline et la bromaniline : son odeur est vineuse et agréable, sa saveur aromatique et brûlante ; elle est à peine soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acétone et les huiles grasses.

M. Hofmann s'est assuré que, contrairement aux prévisions de la théorie, elle offre des formes incompatibles avec celles de la chloraniline et de la bromaniline : les cristaux d'iodaniline sont prismatiques, et après avoir été fondus et solidifiés, ils ne donnent pas, comme ceux de chloraniline et de bromaniline, des clivages octaédriques.

Les sels d'iodaniline cristallisent avec la même facilité que ceux d'aniline; ils sont en général moins solubles que ces derniers.

Les principaux sont les sels suivants :

Chlorhydrate d'iodaniline.....	$C^{12}H^6IAz,HCl$.
Chloroplatinate d'iodaniline.....	$C^{12}H^6IAz,HCl,PtCl^2$.
Sulfate d'iodaniline	$C^{12}H^6IAz,SO^3,HO$.
Oxalate d'iodaniline.....	$C^{12}H^6IAz,C^2O^3,HO$.

L'iodaniline est une base moins énergique que l'aniline; celle-ci la déplace de ses diverses combinaisons salines. Elle précipite l'alumine de ses sels.

Le chlore donne avec l'iodaniline les mêmes produits qu'avec l'aniline, c'est-à-dire de la trichloraniline et de l'acide chlorophénésique.

Le brôme se comporte d'une manière semblable, et produit dans une dissolution alcoolique d'iodaniline une masse cristalline de tribromaniline pure. Ces résultats sont analogues à ceux qu'a fait connaître M. Bouchardat sur l'iodoforme: il a montré que cette combinaison se transforme en chloroforme ou en bromoforme, quand on la traite par le chlore ou par le brôme.

L'acide citraconique, en réagissant sur l'iodaniline, donne naissance à de l'*iodophénylcitraconimide*, appelée aussi *citraconiodanile*, $C^{10}H^4(C^{12}H^4I)AzO^4$.

L'amalgame de potassium et le zinc ramènent facilement l'iodaniline à l'état d'aniline. (MM. Hofmann et Kolbe.)

CYANILINE. $CyC^{12}H^7Az$.

Le cyanogène se combine directement avec l'*aniline*, et produit un nouvel alcali organique, la *cyaniline*, dans lequel les principaux caractères de l'aniline ne sont pas altérés.

La cyaniline est incolore, inodore, insipide; elle se dépose de sa dissolution alcoolique sous forme de petites lames cristallines minces, douées d'un éclat argentin particulier. L'eau ne la dissout pas. Elle fond à 220° environ. La cyaniline, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, fournit, par l'évaporation du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorhydrate d'aniline, de l'oxamide, de l'*oxanilide*, $C^{12}H^6Az,C^2O^2$, et l'*oxanilamide*, $C^{16}H^8Az^2O^4$. On l'obtient par l'action directe du cyanogène sur l'aniline. Les principaux sels à base de cyaniline sont :

Chlorhydrate de cyaniline.....	$CyC^{12}H^7Az,HCl$.
Bromhydrate de cyaniline.....	$CyC^{12}H^7Az,HBr$.
Iodhydrate de cyaniline.....	$CyC^{12}H^7Az,HI$.
Azotate de cyaniline.....	$CyC^{12}H^7Az,AzO^5$.
Chloroplatinate de cyaniline.....	$CyC^{12}H^7Az,HCl,PtCl^2$.
Chloraurate de cyaniline.....	$CyC^{12}H^7Az,HCl,Au^2Cl^3$.

(M. Hofmann.)

Lorsqu'on fait passer du chlorure de cyanogène à travers une dissolution de cyaniline dans l'éther anhydre, il se produit du chlorhydrate d'aniline, du chlorhydrate d'éthylaniline, une base nouvelle, l'*éthylcyaniline*, $Az(H,C^{12}H^4Cy),(C^4H^5)$, et une anilide, la *cyananilide*, $Az(C^{12}H^5)HCy$. L'éthylcyaniline est une base très-faible, liquide, volatile sans décomposition, bouillant à 271°. La cyananilide est une masse rougeâtre, présentant l'aspect de la colophane, friable, d'une cassure conchoïde.

(MM. Cahours et Cloez.)

Chauffée avec du chlorhydrate d'aniline, elle donne une masse cristalline de chlorhydrate de mélaniline, dont on sépare de la mélaniline à l'aide de l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^{12}H^6CyAz}_{\text{Cyanilide.}} = \underbrace{C^{26}H^{13}Az^3}_{\text{Mélaniline.}}.$$

(M. Hofmann.)

MÉLANILINE. $C^{26}H^{13}Az^3$.

La réaction précédente ou celles du chlorure et du bromure de cyanogène sur l'aniline ont donné à M. Hofmann un nouvel alcaloïde, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, etc., et qu'il a appelé *mélaniline*. La mélaniline est inodore ; elle fond entre 120° et 130° ; sa dissolution alcoolique a une odeur amère persistante. L'eau de chlore, ajoutée peu à peu, transforme le chlorhydrate de mélaniline en *chlorhydrate de mélaniline bichlorée*, $C^{26}H^{11}Cl^2Az^3$, HCl. L'action du brôme est analogue à celle du chlore : on obtient ainsi la *mélaniline bibromée*, $C^{26}H^{11}Br^2Az^3$, qui se dépose de sa dissolution alcoolique en paillettes blanches, presque insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'éther. La *mélaniline bi-iodée* s'obtient indirectement par l'action du chlorure de cyanogène sur une dissolution éthérée d'aniline iodée.

La *mélaniline binitrée*, $C^{26}H^{11}(AzO^4)^2Az^3$, se produit aussi par l'action du chlorure de cyanogène sur l'aniline nitrée.

M. Hofmann obtient la *bicyamélaniline* par l'action directe du cyanogène sur l'aniline. Elle a pour formule $Cy^2C^{26}H^{13}Az^3$. Sous l'influence des acides, la bicyamélaniline se change en *mélanoxymide* ou *oxamélanile*, $C^{35}H^{11}Az^3O^4$, et en ammoniaque. L'oxamélanile représente du bioxalate de mélaniline moins 4 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^{26}H^{13}Az^3(C^2O^3,HO)^2}_{\text{Bioxalate de mélaniline.}} = 4HO + \underbrace{C^{30}H^{11}Az^3O^4}_{\text{Oxamélanile.}}.$$

En distillant la mélanoximide à une température ménagée, il se dégage des gaz (principalement de l'oxyde de carbone) ; le col de la cornue se tapisse de cristaux radiés, et il se condense, dans le récipient, un

liquide jaune, dont l'odeur, extrêmement pénétrante, rappelle à la fois l'aniline, le cyanogène et l'acide cyanique. Le résidu qui se trouve dans la cornue est une masse jaunâtre, transparente, résineuse. Le liquide jaune devient incolore par une seule rectification, et correspond à la formule $C^{14}H^5AzO^2$.

Le corps qui a été désigné sous le nom d'*acide anylocyanique*, ou de carbanilide, est évidemment à l'aniline ce qu'est l'acide cyanique à l'ammoniaque :

Ammoniaque.....	AzH^3.	Acide cyanique.....	C^2HAzO^2.
Aniline.....	$AzH^3(C^{12}H^4)$.	Acide anilocyanique..	$C^2HAzO^2(C^{12}H^4)$.

(M. Hofmann.)

La mélaniline forme, avec les acides, des sels cristallisables, solubles; leurs solutions sont très-amères; les alcalis et les carbonates alcalins en précipitent la mélaniline.

Les sels principaux de mélaniline sont les suivants :

Chlorhydrate de mélaniline.....	$C^{26}H^{13}Az^3,HCl$.
Chloroplatinate de mélaniline	$C^{26}H^{13}Az^3,HCl,PtCl^2$.
Chloraurate de mélaniline	$C^{26}H^{13}Az^3,HCl,AuCl^3$.
Bromhydrate de mélaniline	$C^{26}H^{13}Az^3,HBr$.
Iodhydrate de mélaniline.....	$C^{26}H^{13}Az^3,HI$.
Azotate de mélaniline.....	$C^{26}H^{13}Az^3,AzO^5,HO$.
Sulfate de mélaniline.....	$C^{26}H^{13}Az^3,SO^3,HO$.
Bioxalate de mélaniline.....	$C^{26}H^{13}Az^3,2C^2O^3,2HO$.

Nous avons vu précédemment qu'en chauffant pendant trente heures, à la température de 180°, un mélange de bichlorure de carbone et d'aniline, il y a réaction et production d'un corps noirâtre et visqueux dont on retire, par une ébullition avec la potasse, une nouvelle base appelée *cyanotriphénylamine*, $C^{38}H^{17}Az^3$, dont la constitution offre une grande analogie avec celle de la mélaniline, qui peut être envisagée comme de la *cyanodiphénylamine* :

$$\text{Mélaniline} \ldots\ldots C^{26}H^{13}Az^3 = \left.\begin{matrix} C^2Az \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

La *cyanotriphényldiamine* peut être également considérée de la même manière. En effet :

$$\text{La cyanotriphényldiamine} \ldots\ldots C^{38}H^{17}Az^3 = \left.\begin{matrix} C^2Az \\ (C^{12}H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2.$$

(M. Hofmann.)

NITRANILINE. $C^{12}H^6(AzO^4)Az$.

MM. Hofmann et Muspratt, en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur la binitrobenzine dissoute dans l'alcool, ont obtenu une base

qui représente de l'aniline dans laquelle 1 équivalent de vapeur d'acide hypo-azotique a pris la place de 1 équivalent d'hydrogène : ils ont appelé cette base *nitraniline*.

La nitraniline cristallise en aiguilles jaunes ; elle fond à 110°, bout à 285°, et se volatilise sans décomposition. Elle est presque insoluble dans l'eau froide et se dissout assez facilement dans l'eau bouillante. MM. Hofmann et Muspratt ont examiné le *chlorhydrate*, $C^{12}H^6(AzO^4)Az,HCl$, le *chloroplatinate*, $C^{12}H^6(AzO^4)Az,HCl,PtCl^2$, et le *bioxalate de nitraniline*, $C^{12}H^6(AzO^4)Az,2C^2O^3,2HO$.

Si l'on distille une dissolution alcoolique de binitrobenzine saturée de sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient une nouvelle base appelée *semibenzidam* ou *azophénylamine*, qui a pour formule $C^{12}H^8Az^2$:

$$C^{12}H^6(AzO^4)Az + 6HS = C^{12}H^8Az^2 + 4HO + 6S.$$

Cette base est soluble dans l'éther, qui l'abandonne sous la forme d'une matière floconneuse. Elle ne forme avec les acides que des combinaisons peu stables.

La nitraniline se dissout à chaud dans l'éther bromhydrique, et produit du *bromhydrate d'éthylnitraniline*, qui, décomposé par la potasse, donne l'*éthylnitraniline*, $Az[H,(C^{12}H^4,AzO^4),C^4H^5]$. (M. Hofmann.)

BINITRANILINE. $C^{12}H^5(AzO^4)^2Az$.

Lorsque de la binitrophénylcitraconimide est traitée par une dissolution bouillante de carbonate de soude, de l'acide carbonique se dégage, et il se forme dans la liqueur du binitrophénylcitraconamate de soude et de la binitraniline qui se précipite sous la forme d'une poudre cristalline jaune, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution éthérée la laisse déposer en cristaux prismatiques à base rectangulaire. Chauffée à 185°, elle fond en dégageant des vapeurs jaunes ; au contraire elle détone si elle est immédiatement portée à une température élevée.

La binitraniline ne forme pas de combinaisons avec les acides ; bouillie avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, elle se métamorphose en *nitrazophénylamine* :

$$C^{12}H^5(AzO^4)^2Az + 6HS = C^{12}H^7(AzO^4)Az^2 + 4HO + 6S.$$

Cette substance cristallise en aiguilles déliées, rouges, volatiles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. La nitrazophénylamine se combine avec les acides ; ses sels neutres sont décomposables par l'eau et l'alcool, un excès d'acide empêche cette décomposition. Les principaux sels de nitrazophénylamine sont les suivants :

Chlorhydrate de nitrazophénylamine....	$C^{12}H^7(AzO^4)Az^2,HCl,2HO$.
Azotate de nitrazophénylamine.....	$C^{12}H^7(AzO^4)Az^2,AzO^5,HO$.
Sulfate de nitrazophénylamine.....	$C^{12}H^7(AzO^4)Az^2,SO^3,HO$.
Platinocyanhydrate de nitrazophénylamine.	$(C^{12}H^7(AzO^4)Az^2)^2,CyH,CyPt,5HO$.
Oxalate de nitrazophénylamine.....	$C^{12}H^7(AzO^4)Az^2,C^2O^3,HO$.

Le bioxalate de nitrazophénylamine peut, sous l'influence de la chaleur, perdre 2 équivalents d'eau et se changer en *acide nitrazophényloxamique*, $C^{16}H^{7}(AzO^{4})Az^{2}O^{6}$, qui, à son tour, se transforme en *nitrazophényloximide*, $C^{16}H^{5}(AzO^{4})Az^{2}O^{4}$:

$$\underbrace{C^{12}H^{7}(AzO^{4})Az,2(C^{2}O^{3}HO)^{2}}_{\text{Bioxalate de nitrazophénylamine.}} = 2HO + \underbrace{C^{16}H^{7}(AzO^{4}),Az^{2}O^{6}}_{\text{Acide nitriazophényloxamique.}}$$

$$\underbrace{C^{16}H^{7}(AzO^{4})Az^{2}O^{6}}_{\text{Acide nitrazophényloxamique.}} = 2HO + \underbrace{C^{16}H^{5}(Az^{2}O^{4})Az^{2},O^{4}}_{\text{Nitrazophényloximide.}}$$

(M. Gottlieb.)

ÉTHYLANILINE. $C^{16}H^{11}Az$.

Cette base est oléagineuse, incolore, douée d'un pouvoir réfringent très-considérable. Son odeur rappelle faiblement celle de l'aniline. Sa densité, prise à 18°, est de 0,954.

L'éthylaniline ne bleuit pas comme l'aniline au contact de l'hypochlorite de chaux. Elle s'enflamme lorsqu'on la laisse tomber goutte à goutte sur de l'acide chromique sec.

Le brôme attaque l'éthylaniline et donne naissance à deux corps différents : l'un est basique, on ne l'a pas encore étudié ; l'autre est neutre, et présente les caractères de la tribromaniline.

Le cyanogène s'unit facilement à l'éthylaniline, et produit une base nouvelle, la *cyanéthylaniline*, $C^{16}H^{11}AzCy$.

En traitant l'éthylaniline par le chlorure de cyanogène, on obtient une substance huileuse, neutre aux réactifs colorés, et le chlorhydrate d'une base particulière volatile.

Le gaz chloroxycarbonique réagit sur l'éthylaniline en donnant un corps liquide et du *chlorhydrate d'éthylaniline*, $C^{16}H^{11}Az,HCl$.

Le chlorure d'or et le protochlorure de mercure forment avec l'éthylaniline des composés peu stables et de couleur jaune.

Les sels d'éthylaniline sont remarquables par leur solubilité dans l'eau. Ils cristallisent difficilement.

Le *bromhydrate d'éthylaniline*, $C^{16}H^{11}Az,HBr$, se dépose d'une dissolution alcoolique en tables quadrangulaires de grande dimension. Ce sel, chauffé avec ménagement, se sublime sous la forme d'aiguilles ; mais, si on le soumet brusquement à l'action d'une température élevée, il se dédouble en aniline et en éther bromhydrique.

Le *chloroplatinate d'éthylaniline* a pour formule $C^{16}H^{11}Az,HCl,PtCl^{2}$.

Pour obtenir l'éthylaniline, on fait réagir à une douce chaleur, dans un tube de verre scellé à la lampe, un grand excès d'éther bromhydrique sur de l'aniline : il se produit du bromhydrate d'éthylaniline qui, décomposé par une dissolution de potasse, donne l'éthylaniline. On purifie cette base en la distillant sur des fragments de potasse caustique.

(M. Hofmann.)

MÉTHYLÉTHYLANILINE. $C^{18}H^{13}Az$.

Cet alcali est liquide; il possède la même odeur que l'aniline, mais on le distingue facilement de cette dernière base parce qu'il ne bleuit pas au contact de l'hypochlorite de chaux.

Les sels de méthyléthylaniline sont très-solubles; ils cristallisent difficilement.

La méthyléthylaniline s'obtient à l'état de bromhydrate quand on traite l'éthylaniline par l'éther méthylbromhydrique. En décomposant le bromhydrate de méthyléthylaniline par la potasse, on met en liberté la méthyléthylaniline. (M. HOFMANN.)

BIÉTHYLANILINE. $C^{20}H^{15}Az$.

La biéthylaniline est liquide; sa densité, prise à 18°, est de 0,939. Cette base entre en ébullition vers 214°; elle ne se colore pas au contact de l'hypochlorite de chaux.

On a analysé deux sels de biéthylaniline. Ce sont :

Le bromhydrate de biéthylaniline..... $C^{20}H^{15}Az,HBr$.
Le chloroplatinate de biéthylaniline..... $C^{20}H^{15}Az,HCl$.

La biéthylaniline se prépare de la manière suivante. On fait réagir pendant cinq ou six heures de l'éther bromhydrique sur de l'éthylaniline. Il se forme du bromhydrate de biéthylaniline qui, traité par une dissolution de potasse, abandonne la biéthylaniline. (M. HOFMANN.)

HYDRATE D'OXYDE DE TRIÉTHYLPHÉNYLAMMONIUM.
$C^{24}H^{20}AzO,HO = C^{12}H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$.

Cette base n'a été obtenue qu'en dissolution; lorsqu'on cherche à la faire cristalliser, elle se décompose en eau, en gaz oléfiant et en biéthylaniline.

$$\underbrace{C^{24}H^{20}AzO,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde de triéthylphénylammonium.}} = 2HO + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Gaz oléfiant.}} + \underbrace{C^{20}H^5Az}_{\text{Biéthylaniline.}}$$

L'oxyde de triéthylphénylammonium forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique et oxalique.

Le *chloroplatinate de triéthylphénylammonium*, $C^{24}H^{20}AzCl,PtCl^2$, est un précipité amorphe, d'un jaune clair, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

On prépare l'oxyde de triéthylphénylammonium en faisant réagir pendant douze heures, à la température de 100°, l'éther éthyliodhydrique de l'alcool sur la biéthylaniline, et en décomposant ensuite, par l'oxyde d'argent hydraté, l'iodhydrate qui s'est produit. (M. HOFMANN.)

MÉTHYLANILINE. $C^{14}H^{9}Az$.

La méthylaniline est oléagineuse, incolore, d'une odeur particulière, qui rappelle celle de l'aniline. Elle bout à 192°, et prend une teinte violette au contact de l'hypochlorite de chaux.

Le chlorure de cyanogène gazeux, en traversant une dissolution de méthylaniline dans l'éther, produit une base nouvelle, la *méthylcyaniline*. (MM. Cahours et Cloez.)

Les sels de méthylaniline sont moins solubles que ceux de l'éthylaniline.

Pour obtenir la méthylaniline, on mélange de l'aniline et de l'éther méthylbromhydrique; il se forme un bromhydrate de méthylaniline, dont on sépare la base au moyen de la potasse caustique. (M. Hofmann.)

AMYLANILINE. $C^{22}H^{17}Az$.

Cette base est liquide et incolore; son odeur, qui, à la température ordinaire, est très-agréable, se modifie par l'action de la chaleur et devient répugnante. L'amylaniline est soluble dans l'éther. Elle bout à 258°, et forme des sels cristallisables avec les acides.

L'action du chlorure de cyanogène sur l'amylaniline donne un alcali nouveau qui a reçu le nom d'*amylcyananiline*. (MM. Cahours et Cloez.)

On obtient l'amylaniline en décomposant par la potasse le bromhydrate d'amylaniline qui se produit par l'action de l'aniline sur l'éther amylbromhydrique. (M. Hofmann.)

AMYLÉTHYLANILINE. $C^{26}H^{21}Az$.

L'amyléthylaniline est huileuse; elle bout à 262°. Pour l'obtenir, on chauffe pendant deux jours un mélange d'amylaniline et d'éther bromhydrique, puis on décompose par la potasse le bromhydrate qui s'est formé. (M. Hofmann.)

AMYLMÉTHYLANILINE. $C^{24}H^{19}Az$.

L'amylméthylaniline est oléagineuse, d'une odeur agréable, presque insoluble dans l'eau. Elle produit dans les dissolutions de bichlorure de platine un précipité cristallin de couleur jaune, et qui a pour formule $C^{24}H^{19}Az,HCl,PtCl^{2}$.

On obtient l'amylméthylaniline en soumettant à la distillation l'oxyde hydraté de méthyléthylamylphénylammonium. (M. Hofmann.)

BIAMYLANILINE. $C^{32}H^{27}Az$.

L'action de l'éther amylbromhydrique sur l'amylaniline donne le bromhydrate d'une base nouvelle, la *biamylaniline*.

Cette base est liquide, huileuse ; elle bout entre 275° et 280°, et forme avec les acides des sels à peu près insolubles dans l'eau.

(M. HOFMANN.)

HYDRATE D'OXYDE DE MÉTHYLÉTHYLAMYLPHÉNYLAMMONIUM. $C^{28}H^{24}AzO,HO = C^{12}H^5,C^{10}H^{11},C^4H^5,C^2H^3,AzO,HO$.

Cet alcali a une saveur amère. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se décompose en eau, en gaz oléfiant et en méthylamylaniline.

$$\underbrace{C^{28}H^{24},AzO,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde de méthyléthylamylphénylammonium.}} = 2HO + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Gaz oléfiant.}} + \underbrace{C^{24}H^{19}Az}_{\text{Méthylamylaniline.}}$$

On obtient l'hydrate d'oxyde de méthyléthylamylphénylammonium en décomposant par l'oxyde d'argent humide l'iodhydrate de méthyléthylamylphénylammonium, qui se produit par l'action de l'éther méthyliodhydrique sur l'amyléthylaniline. (M. HOFMANN.)

CÉTYLANILINE. $C^{44}H^{39}Az$.

La cétylaniline cristallise en paillettes brillantes, qui fondent à 42° et se prennent par le refroidissement en une masse cristalline.

Cette base est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Elle ne précipite pas les oxydes métalliques et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Pour l'obtenir, on fait réagir de l'éther cétyliodhydrique sur un excès d'aniline. Il se produit de l'iodhydrate de cétylaniline. Ce sel, lavé successivement avec de l'eau et de l'éther, pour le débarrasser de l'iodhydrate d'aniline qui a pu se former pendant la réaction, est converti en chlorhydrate qu'on décompose par la potasse caustique.

La cétylaniline, ainsi isolée, est purifiée par de nombreuses cristallisations dans l'alcool. (M. FRIDAU.)

BICÉTYLANILINE. $C^{76}H^{71}Az$.

Cet alcali se produit quand on soumet à l'action d'une température de 110° un mélange d'équivalents égaux de cétylaniline et d'éther cétyliodhydrique.

On l'isole par le même procédé que la base précédente.

La bicétylaniline est solide et cristallisable ; elle est plus fusible que la cétylaniline et se dissout en moindre quantité dans l'alcool.

(M. FRIDAU.)

ÉTHYLÈNE-PHÉNYLAMINE. $C^{16}H^{9}Az$.

Un mélange de 1 volume de bibromure d'éthylène et de 2 volumes d'aniline, exposé pendant deux heures à la température de l'eau bouillante, ne tarde pas à se prendre en masse cristalline. Cette masse est principalement du bromhydrate d'aniline; mais elle contient, en outre, trois autres bases à l'état de bromhydrates. Un corps cristallisé, difficilement soluble dans l'alcool, prédomine invariablement dans les produits de cette réaction : c'est le *bromhydrate d'éthylène-phénylamine*. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on soumet toute la masse à la distillation. Le résidu est mélangé avec une dissolution concentrée de potasse qui sépare toutes les bases à l'état de bromhydrates. La résine semi-solide, obtenue de cette manière, est lavée à l'eau pour en séparer une grande quantité d'aniline. Le résidu de cette opération, après le refroidissement, devient dur et cassant; traité par l'alcool bouillant, il laisse la base soluble à l'état de poudre blanche, pulvérulente, tandis que les deux autres bases se dissolvent. En se refroidissant, la solution dépose une belle cristallisation du produit principal, la base plus soluble restant en dissolution.

Ainsi obtenue, l'éthylène-phénylamine est une matière cristalline, blanche, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther. Les dissolutions d'éthylène-phénylamine n'altèrent pas les couleurs végétales.

L'éthylène-phénylamine se dissout très-facilement dans les acides; par le refroidissement, ces dissolutions acides déposent des combinaisons salines bien cristallisées. Le chlorhydrate donne des précipités d'une couleur jaune par le bichlorure de platine et le perchlorure d'or. Soumise à l'action de la chaleur, l'éthylène-phénylamine fond à 148°; elle bout vers 300° et commence à distiller, mais en s'altérant. On retrouve l'aniline parmi les produits de la décomposition.

La production de l'éthylène-phénylamine peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}Br}_{\substack{\text{Bibromure}\\ \text{d'éthylène.}}} = \underbrace{C^{12}H^{7}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\ \text{d'aniline.}}} + \underbrace{C^{16}H^{9}Az,HBr}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\ \text{d'éthylène-phénylamine.}}}.$$

(M. Basset.)

Nous avons déjà vu que cette base peut être considérée comme une diamine dont la constitution est représentée par la formule :

$$C^{32}H^{18}Az^{2} = \left.\begin{matrix}(C^{4}H^{4})''\\ (C^{12}H^{5})^{2}\end{matrix}\right\} Az,$$

et, pour que son nom soit d'accord avec sa formule, elle a été appelée depuis *diéthylène-diphényldiamine*. (M. Hofmann.)

MATIÈRES TINCTORIALES DÉRIVÉES DE L'ANILINE.

L'aniline, sous l'influence de certains réactifs, donne des matières colorantes très-riches qui sont employées avec succès dans la teinture.

Nous donnerons ici les principaux procédés à l'aide desquels on peut obtenir ces divers produits.

Violet d'aniline. — Le violet d'aniline, connu également sous les noms d'*indisine*, d'*aniléine*, d'*harmaline*, s'obtient en faisant réagir sur les sels d'aniline du chlorure de chaux ou du bichromate de potasse : ce dernier corps est le plus généralement employé. On prend une dissolution de sulfate d'aniline, de toluidine, de xylidine ou de cumidine, ou le mélange de ces sulfates et une quantité suffisante d'une dissolution d'un bichromate soluble contenant assez de base pour convertir l'acide sulfurique contenu dans les dissolutions précédentes en sulfate neutre. On mélange ces dissolutions et on les laisse reposer pendant dix ou douze heures ; au bout de ce temps, ce mélange est converti en une poudre noire et une dissolution d'un sulfate neutre. On verse la liqueur sur un filtre, on lave le dépôt à l'eau, jusqu'à ce qu'il soit débarrassé du sulfate neutre, et l'on sèche, à une température de 100°, la substance ainsi obtenue ; on la traite plusieurs fois par de l'huile volatile de goudron ou du sulfure de carbone, afin de la débarrasser d'une substance brune. Le résidu, débarrassé par l'évaporation de l'excès du dissolvant, est dissous à son tour dans de l'alcool ordinaire ou dans de l'alcool méthylique. On obtient la matière colorante en séparant l'alcool par la distillation.

Pour teindre un tissu en pourpre, on fait dissoudre l'aniléine dans de l'alcool ou de la glycérine, et l'on ajoute une dissolution bouillante d'acide tartrique ou d'acide oxalique ; après refroidissement, le bain est prêt à teindre la soie ou le coton. (M. Perkin.)

En soumettant à l'action de l'acide sulfurique le produit brut de la distillation du goudron, on obtient des sulfates qu'il est facile de séparer, et dont les bases peuvent être isolées à l'aide d'une distillation avec de la potasse. Ces bases sont traitées par de l'éther amyliodhydrique ou amysulfhydrique, et ensuite mélangées à de l'eau, à de l'ammoniaque et à du permanganate de potasse ; on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide huileux ait acquis une coloration bleue ou violette. Indépendamment de cette matière colorante qui se précipite, il s'en produit une autre qui reste en dissolution et qui est susceptible de communiquer à la soie une belle coloration violette. (M. Greville Williams.)

Violine. — On prépare la violine ou *pourpre foncé*, en prenant 1 partie d'aniline et 2 parties d'acide sulfurique que l'on chauffe jusqu'à 100° avec environ 20 parties d'eau ; puis on fait bouillir la liqueur avec de l'acide plombique et on la filtre bouillante. Le liquide qui s'écoule a une couleur pourpre foncé et renferme la matière colorante, une petite quantité de matière résineuse et du sulfate d'aniline. Afin d'obtenir à l'état de pureté

la matière colorante que contient cette dissolution, on y ajoute un excès de potasse caustique et l'on chauffe dans une cornue jusqu'à ce que la totalité de l'aniline ait disparu. Le résidu est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée et mis en ébullition avec une dissolution étendue d'acide tartrique; la matière colorante seule se dissout. On filtre la liqueur et on la concentre; pendant l'évaporation il se précipite une nouvelle quantité de matière résineuse que l'on sépare par une dernière filtration : le liquide peut alors servir comme bain de teinture.

En faisant varier les proportions d'aniline, d'acide sulfurique, d'acide plombique, ainsi que la durée de l'ébullition, on obtient des matières d'une teinte un peu différente, qui portent les noms de *purpurine* et de *roséine*.

Dans tous les cas, il est toujours préférable d'ajouter l'acide plombique à l'état humide et dans un grand état de division. (M. Price.)

Fuchsine. — La fuchsine, nommée ainsi à cause de sa couleur qui rappelle celle du fuchsia, a été désignée également sous le nom de *fuchsiamine*. On l'obtient en chauffant pendant vingt minutes, à la température de l'ébullition, un mélange d'aniline et de bichlorure d'étain anhydre. Le mélange jaunit d'abord, fonce, passe au rougeâtre et devient enfin d'un beau rouge quand on le regarde en couches minces, tandis qu'en masse il paraît noir. Ce produit, liquide pendant qu'il est chaud, affecte un état visqueux ou gélatineux dès qu'il est refroidi. La matière colorante y est mélangée à diverses impuretés; pour la purifier, on la met en ébullition avec de l'eau; on retire du feu, on laisse reposer un instant pour que les matières insolubles se déposent, puis on filtre chaud et l'on épuise le résidu par de nouvelles ébullitions avec de l'eau. La liqueur filtrée contient la matière colorante en dissolution; celle-ci peut être isolée en mettant à profit la propriété qu'elle possède d'être insoluble dans les dissolutions salines; il suffit d'ajouter à cette liqueur des sels solubles à l'état solide : le chlorure de sodium, le tartrate neutre de soude et beaucoup d'autres; ces sels se dissolvent, et la matière colorante se dépose à l'état solide; on la sépare par décantation ou filtration.

Pour l'employer, on la fait dissoudre dans l'eau, et l'on teint avec ce bain, sans mordants, ou en employant les mordants ordinaires de la teinture, acides ou salins, à l'exception toutefois des acides minéraux qui altèrent la couleur. (MM. Renard et Franc.)

On obtient également des matières colorantes rouges en faisant réagir sur l'aniline : le perchlorure et l'azotate de fer; le chlorure de titane; le protochlorure de cuivre; les sulfates, le bifluorure, l'iodure et l'hydrate de chlorure d'étain; le chlorure et l'azotate d'urane; le bichlorure, le bibromure, le bifluorure, le chlorate, le bromate, l'iodate, les sulfates et les azotates de mercure; l'azotate d'argent; le sesquichlorure et le bichlorure de carbone; l'acide arsénique; le furfurol et l'iodoforme.

Les oxysels d'aniline, surtout l'arséniate et l'azotate d'aniline, soumis à une chaleur ménagée, donnent également une matière colorante rouge.

La fuchsine se présente sous l'aspect d'une masse visqueuse devenant, avec le temps, presque complétement solide. Elle se dissout dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique, qu'elle colore en rouge vif; elle est aussi légèrement soluble dans l'éther et le sulfure de carbone. L'eau bouillante dissout la fuchsine qui se dépose par le refroidissement en paillettes mordorées, ne présentant pas une forme cristalline bien régulière.

La fuchsine n'est pas une matière colorante stable. Il suffit de quatre heures d'insolation pour que la soie teinte avec cette matière soit sensiblement ternie et tourne au vineux; puis elle passe au roux. La fuchsine employée sur le coton albuminé ne présente pas plus de stabilité.

(M. Chevreul.)

CONSTITUTION DES MATIÈRES TINCTORIALES DÉRIVÉES DE L'ANILINE.

Les conditions dans lesquelles se forment les matières colorantes dérivées de l'aniline n'ont pas été déterminées, et la nature de ces composés est encore peu connue.

On a proposé de représenter l'indisine par la formule $C^{36}H^{17}Az^3O^2$, et de la considérer comme le résultat de l'oxydation de 3 molécules d'aniline :

$$\underbrace{3(C^{12}H^7Az)}_{\text{Aniline.}} + 6O = \underbrace{C^{36}H^{17}Az^3O^2}_{\text{Indisine.}} + 4HO.$$

(M. Wilm.)

Le violet d'aniline qui a servi à établir la formule précédente avait été préparé en épuisant par l'eau la matière brute, afin de séparer la matière colorante d'une substance résineuse qui l'accompagne toujours et qui est presque insoluble dans l'eau. La dissolution aqueuse laisse déposer l'indisine en flocons amorphes qu'on dessèche et qu'on reprend par l'alcool absolu. Par l'évaporation de la dissolution alcoolique, on obtient une masse mordorée qu'on peut regarder comme de l'indisine pure.

Cette matière est soluble dans l'acide acétique concentré; elle peut cristalliser quand on la dissout dans cet acide et qu'on évapore lentement la dissolution. Soumise à l'analyse, l'indisine cristallisée a donné des résultats qui s'accordent bien avec la formule suivante :

$$C^{30}H^{14}Az^2O^2.$$

Ce corps est donc moins azoté que l'aniline. Comme il se forme en même temps des produits secondaires dont la composition est inconnue jusqu'à présent, on ne peut pas établir d'une manière certaine l'équation qui représente le mode de formation de l'indisine.

Cependant l'équation suivante montre que l'aniline peut se transfor-

mer en indisine en perdant de l'hydrogène et les éléments de l'ammoniaque :

$$5(C^{12}H^{7}Az) + O^{8} = 2(C^{30}H^{14}Az^{2}O^{2}) + AzH^{3} + 4HO.$$

L'indisine dériverait ainsi de l'aniline comme la naphtaméine dérive de la naphtylamine. (M. SCHEURER-KESTNER.)

La fuchsine, purifiée aussi complétement que possible, peut être regardée comme une base. Elle forme des sels neutres qui sont rouges, et des sels acides qui sont d'un jaune pâle ou même incolores. Le chloroplatinate est insoluble ou très-peu soluble dans l'eau ; il se dissout dans l'alcool en rouge violacé.

C'est l'analyse de ce composé qui a permis d'établir la formule de la fuchsine. Cette formule serait :

$$C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2}.$$

Le chloroplatinate est formé de :

$$C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2},HCl,PtCl^{2}.$$

La composition de cette matière est d'ailleurs la même, quel que soit le procédé qui a servi à l'obtenir. (MM. RENARD et FRANC.)

La fuchsine résulterait ainsi de l'action de 6 équivalents d'oxygène sur 2 équivalents d'aniline :

$$C^{24}H^{14}Az^{2} + O^{6} = C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2} + 4HO.$$

Il doit être difficile, d'ailleurs, d'obtenir des sels de fuchsine parfaitement exempts de sels d'aniline. En effet, sous l'influence de corps réducteurs, la fuchsine tend à revenir à l'état d'aniline. C'est ainsi que la dissolution de la fuchsine dans l'acide chlorhydrique est complétement réduite par l'hydrogène sulfuré et transformée en chlorhydrate d'aniline.

Il faut aussi remarquer que la fuchsine étant insoluble dans les dissolutions des différents sels, il est possible que le précipité rouge que l'ammoniaque forme dans le chlorhydrate de fuchsine ne soit autre que de la fuchsine précipitée par le sel ammoniac.

D'autres expériences ont montré que la fuchsine est une base dont la formation, précédée de celle d'un précipité blanc, est accompagnée ou suivie de celle d'une substance basique jaune et d'une matière violette ; ces deux corps dérivent d'une même transformation de la fuchsine. Il paraîtrait que le composé blanc est en relation directe avec la réaction qui engendre la fuchsine, de même que la fuchsine est un produit constant dans la formation du violet et de la base jaune. La fuchsine se combine avec l'acide chlorhydrique et donne un sel jaune rougeâtre, incristallisable, dont la dissolution concentrée est d'un rouge intense, et

qui, traitée par l'oxalate d'ammoniaque, le phosphate de soude, l'arséniate de potasse, produit des précipités rouges d'oxalate, de phosphate et d'arséniate de fuchsine qui ne paraissent insolubles que dans le milieu où ils sont précipités, car si on les lave à l'eau, ils se dissolvent en partie. Le sulfate et l'azotate sont également incristallisables.

Une dissolution légèrement acide de chlorhydrate de fuchsine produit avec le bichlorure de platine un précipité violet foncé qui ne se dépose que par le séjour dans un lieu chaud. Ce sel est insoluble dans l'eau froide; il est soluble dans l'alcool et l'esprit de bois, auxquels il communique une belle couleur violette; il n'est que très-peu soluble dans l'éther; on ne parvient pas à l'obtenir sous forme cristalline. Le chlorhydrate de fuchsine peut être représenté par $C^{24}H^{19}Az^2O^2$,HCl, ou par $C^{24}H^{12}Az^2O^2$,HCl: la première formule fait de la fuchsine une isomère de l'azoxybenzide (voy. BENZINE, au 5e volume), et la seconde une isomère de l'oxaniline, composé encore inconnu. (M. BÉCHAMP.)

Enfin, on a avancé que le développement de la matière colorante rouge serait uniquement dû à une modification physique; en un mot, à un changement d'état moléculaire provoqué par l'agent chimique variable que l'on met en présence de l'aniline. On expliquerait ainsi comment, en faisant varier les conditions de température et la nature de l'agent, on parvient à faire naître un produit rouge plus ou moins violacé. De plus, on pense que, si la fuchsine joue le rôle de base dans certains cas, elle remplit non moins souvent le rôle d'acide. Sous l'influence des acides, la fuchsine peut toujours teindre, car dans ces circonstances elle est libre et apparaît avec toutes ses propriétés. Au contraire, lorsque la fuchsine est en dissolution dans les bases énergiques (potasse, soude, ammoniaque, etc.), avec lesquelles elle fonctionne comme un véritable acide, elle devient incolore; elle ne teint plus, et il faut l'intervention d'un acide pour la déplacer et pour lui rendre son aptitude à se combiner avec les fibres textiles. (MM. PERSOZ, DE LUYNES et SALVÉTAT.)

L'*azaléine*, ou matière colorante rouge, préparée en traitant l'aniline à chaud par le nitrate de mercure (M. GERBER-KELLER), vient d'être analysée tout récemment.

On purifie d'abord ce produit brut par des lavages répétés à l'eau distillée froide; puis on dessèche la matière et on l'épuise par le sulfure de carbone, qui enlève un produit goudronneux. Enfin on dissout dans l'alcool le résidu pulvérisé, et l'on ajoute de l'eau, qui précipite une matière violette autre que le violet d'aniline ordinaire. La liqueur filtrée contient la matière colorante pure, et la laisse déposer par le refroidissement sous la forme d'une pellicule cristalline verte.

La moyenne de plusieurs analyses a conduit à la formule :

$$C^{38}H^{20}Az^4O^4,$$

qui diffère assez peu de la formule attribuée à la fuchsine.

(M. TH. SCHNEIDER.)

La plupart des procédés proposés pour préparer la fuchsine donnent simultanément naissance à beaucoup d'autres matières, dont les principales sont le violet et le bleu d'aniline, et une résine jaune qui rend très-difficile la purification de ces substances. Rien ne démontre d'une manière complète qu'on ait obtenu ces matières colorantes à l'état de pureté absolue. Leur composition et les rapports qui paraissent les unir restent encore à trouver.

LEUKOL, OU QUINOLÉINE. $C^{18}H^{7}Az$.

C^{18}	1350,00		83,72
H^{7}	87,50		5,42
Az	175,00		10,86
	1612,50		100,00

Le *leukol* a été découvert par M. Runge dans le goudron de houille. M. Hofmann a reconnu que cette substance jouit de propriétés alcalines; Gerhardt a constaté l'identité du leukol avec la *quinoléine*, qu'il avait lui-même découverte en distillant avec la potasse un certain nombre d'alcalis organiques, et notamment la quinine. Cet alcali a été également désigné sous le nom de *chinoline*.

Nous avons vu, en parlant de la préparation de l'aniline, comment se retirait la quinoléine : elle est accompagnée de bases plus volatiles qui se rencontrent également dans la distillation des os. Ces alcaloïdes sont : la *lutidine*, $C^{14}H^{9}Az$; la *pyridine*, $C^{10}H^{5}Az$; la *lépidine*, $C^{20}H^{9}Az$; la *xylidine* et la *collidine*, dont les formules sont semblables, $C^{16}H^{11}Az$; et la *cryptidine*, $C^{22}H^{11}Az$.

La quinoléine est liquide, incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur amère et brûlante. Elle est très-combustible. Un froid de — 20° ne la solidifie pas. Elle se résinifie à l'air. Elle est à peine soluble dans l'eau, elle se dissout au contraire en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, les huiles fixes et volatiles. Elle entre en ébullition à 239°. Sa densité est égale à 1,081. Elle ne colore pas les hypochlorites alcalins, et ne forme pas avec les acides de sels cristallisables.

Les sels de quinoléine sont précipités par les bichlorures de mercure et de platine, et forment des composés cristallins.

La quinoléine produit avec l'eau un hydrate qui a pour composition $C^{18}H^{7}Az,3HO$. Cet hydrate, chauffé à 100°, perd 2 équivalents d'eau et devient $C^{18}H^{7}Az,HO$.

Elle forme avec le sulfate de cuivre un précipité bleu de ciel, qui ne change pas de couleur par l'ébullition; le permanganate de potasse décompose la quinoléine comme l'aniline, en acide oxalique et en ammoniaque. Mais le caractère le plus saillant de la quinoléine consiste dans la propriété qu'elle possède de résister sans se décomposer à une tempé-

rature très-élevée : la formation même de la quinoléine dans les appareils distillatoires des fabriques de gaz pouvait faire prévoir cette grande résistance à l'action de la chaleur.

BLEU DE QUINOLÉINE OU DE CHINOLINE.

La cinchonine, distillée avec un excès de soude caustique, produit 65 pour 100 de son poids de quinoléine brute, renfermant, en outre, de la lépidine, de la cryptidine et au moins deux autres bases encore inconnues, homologues de la quinoléine, outre du pyrrhol et un certain nombre d'alcaloïdes appartenant à la série de la pyridine. L'eau qui accompagne ces bases huileuses est chargée d'ammoniaque et de bases diverses solubles dans ce véhicule. On rectifie, et tout ce qui passe au-dessus de 190° peut être utilisé.

A 1 partie de quinoléine rectifiée on ajoute 1 partie et demie d'éther amyliodhydrique, et l'on fait bouillir pendant dix minutes. Le mélange, qui était jaune-paille, se colore en brun rouge foncé et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline que l'on traite par six fois son poids d'eau. Le liquide filtré est additionné d'ammoniaque et porté en ébullition pendant une heure. On laisse refroidir, et la matière colorante se trouve précipitée presque en totalité. On décante la liqueur incolore, et l'on recueille sur un filtre une masse d'apparence résineuse, qui se dissout avec facilité dans l'alcool, formant ainsi une solution d'un pourpre bleu très-riche, qui peut être directement employée pour la teinture.

On modifie ce procédé lorsqu'on veut obtenir une nuance bleue plus pure. Dans ce but, au lieu d'ajouter de l'ammoniaque à la liqueur aqueuse bouillante (qui renferme l'iodure d'amylquinoléine), on y ajoute graduellement une dissolution de potasse caustique renfermant un cinquième de son poids de potasse hydratée fondue. Le liquide alcalin est ajouté peu à peu, jusqu'à ce que la potasse employée corresponde, en équivalents, aux trois quarts de l'iode contenu dans l'éther amyliodhydrique. On fait encore bouillir pendant quinze minutes, et l'on filtre pour séparer une matière résineuse ; la liqueur présente une couleur bleue très-riche, ayant à peine une légère teinte rouge. Si l'on ajoute un quart en plus de la dissolution de potasse caustique, il se précipite, à l'aide d'une légère ébullition, une masse noire, renfermant toute la matière colorante rouge qui pouvait encore rester mélangée à la matière colorante pourpre ou bleue. Cette masse, recueillie et dissoute dans l'alcool, fournit une solution d'une couleur pourpre virant fortement sur le rouge. En filtrant cette dissolution alcoolique, il reste un magma d'une teinte foncée, soluble dans la benzine, et qui présente quelquefois une magnifique couleur vert-émeraude.

Une partie de quinoléine fournit 23 parties de liqueur bleue renfermant 4 pour 100 de substance sèche. Un volume de rouge d'aniline et

2 volumes de quinoléine donnent des nuances violettes, tirant sur le bleu, extrêmement belles. La soie et la laine teintes en cette nouvelle matière colorante résistent assez bien au savonnage.

Cette préparation promet un emploi avantageux aux grandes quantités de cinchonine qui s'accumulent dans les fabriques de sulfate de quinine. Tant que le prix de la cinchonine ne dépassera pas 20 à 25 francs le kilogramme, son emploi pour la fabrication d'une matière colorante violette ou bleue pourra être industriel.

(M. GREVILLE WILLIAMS.)

PYRRHOL. — PICOLINE. $C^{12}H^{7}Az$. — PYRIDINE. $C^{10}H^{5}Az$. — LUTIDINE. $C^{14}H^{9}Az$. — LÉPIDINE. $C^{20}H^{9}Az$. — COLLIDINE. $C^{16}H^{11}Az$. — PARVOLINE. $C^{18}H^{15}Az$. — PÉTININE. $C^{8}H^{11}Az$.

M. Runge a encore signalé dans le goudron de houille un troisième alcali organique, le *pyrrhol*, que l'on rencontre également dans la distillation de la cinchonine en présence de la potasse ; il possède une odeur de rance et colore en rouge le bois de sapin humecté d'acide chlorhydrique.

M. Anderson a fait connaître les alcalis suivants, contenus dans les mêmes goudrons et dans les produits de la distillation des os.

La *picoline* est liquide, bout à 133° ; sa densité à 10° est 0,955. Elle est isomérique avec l'aniline ; sa composition est donc représentée par $C^{12}H^{7}Az$. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences. Elle ne se colore pas en présence de l'hypochlorite de chaux et précipite le bichlorure de cuivre en colorant la dissolution en bleu. La picoline ne produit aucune réaction sur les dissolutions de chlorure de baryum, de chloruré de strontium, de sulfate de magnésie et d'azotate d'argent. La picoline forme avec les sels acides des sels déliquescents, solubles dans l'alcool. Les principaux sont :

Chlorhydrate de picoline.....	$C^{12}H^{7}Az,HCl$.
Chloroplatinate de picoline.....	$C^{12}H^{7}Az,HCl,PtCl^{2}$.
Chloromercurate de picoline.....	$C^{12}H^{7}Az,HCl,PtCl^{2}$.
Bisulfate de picoline.....	$C^{12}H^{7}Az,2(SO^{3}),2HO$.
Azotate de picoline.....	$C^{12}H^{7}Az,AzO^{5},HO$.
Oxalate de picoline.....	$C^{12}H^{7}Az,C^{2}O^{3},HO$.

L'iodure d'éthyle réagit très-vivement sur la picoline ; il se forme de l'*iodhydrate d'éthylpicoline*, $C^{16}H^{11}Az,HI$, qui cristallise en tables d'un blanc d'argent ; sa dissolution aqueuse, traitée par l'oxyde d'argent, abandonne une base caustique présentant toutes les propriétés d'une base ammoniée. Le *chlorhydrate d'éthylpicoline*, $C^{16}H^{11}Az,HCl$, forme, avec le chlorure de platine et le chlorure d'or, deux sels doubles :

Chloroplatinate d'éthylpicoline.....	$C^{16}H^{11}Az,HCl,PtCl^{2}$.
Chloraurate d'éthylpicoline.....	$C^{16}H^{11}Az,HCl,AuCl^{3}$.

La *pyridine*, $C^{10}H^5Az$, se trouve dans les produits de la distillation sèche des os. Elle passe dans les produits, bouillant à 150°, lorsqu'on rectifie ces huiles alcalines. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur semblable à celle de la picoline. Le *chloroplatinate de pyridine*, $C^{10}H^5Az$, $HCl,PtCl^2$, cristallise en prismes aplatis très-solubles dans l'eau, moins dans l'alcool et pas du tout dans l'éther.

Une dissolution de ce sel, soumise à l'ébullition pendant quelques jours, laisse déposer par le refroidissement des lamelles d'un jaune d'or dont la composition est représentée par la formule $C^{10}H^3PtAz,2HCl$. C'est donc un *bichlorhydrate de platinopyridine* dont la formation est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^5Az,HCl,PtCl^2}_{\text{Chloroplatinate de pyridine.}} = \underbrace{C^{10}H^3PtAz,2HCl}_{\text{Bichlorhydrate de platinopyridine.}} + HCl.$$

(M. Anderson.)

La pyridine se comporte, avec l'iodure d'éthyle, comme la picoline, et donne un *iodhydrate d'éthylpyridine*, $C^{24}H^9Az,HI$, qui cristallise en tables brillantes, solubles dans l'eau. Le *chlorhydrate d'éthylpyridine* forme, avec le chlorure de platine, du *chloroplatinate d'éthylpyridine*, $C^{14}H^9Az,HCl,PtCl^2$, cristallisant en tables rhomboïdales d'un rouge grenat. Il se décompose aussi très-lentement par l'ébullition; si l'on ajoute de l'ammoniaque, la solution se décolore au bout de quelques minutes d'ébullition, et donne alors un précipité blanc par l'addition d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque : c'est le *sesquihydrochlorocarbonate de diplatinamine* (carbonate de Raewsky) qui se dépose ainsi. D'après cela, l'action de l'ammoniaque sur le chloroplatinate d'éthylpyridine est représentée par l'équation :

$$C^{14}H^9Az,HCl,PtCl^2 + 3AzH^3 = Az^2H^4Pt,HCl + C^{14}H^9Az,HCl + AzH^3,HCl.$$

(M. Anderson.)

La *lutidine*, $C^{14}H^9Az$, accompagne la pyridine et la picoline dans la distillation des os. Elle se rencontre également dans la partie la plus volatile des produits de la distillation de la cinchonine avec la potasse caustique (M. Greville Williams). La lutidine présente l'aspect d'un liquide oléagineux très-léger, peu soluble dans l'eau et d'une odeur plus aromatique que ses congénères; son point d'ébullition est à 154°. Elle forme des sels très-solubles, à l'exception du chloromercurate et du picrate. Le *chloroplatinate de lutidine*, $C^{14}H^9Az,HCl,PtCl^2$, insoluble dans l'alcool et l'éther, cristallise de sa dissolution aqueuse en tables rectangulaires. Le *chloromercurate de lutidine*, $C^{14}H^9Az,2HgCl$, est un sel pulvérulent, insoluble dans l'eau qui le décompose; l'alcool bouillant le dissout en l'abandonnant en cristaux radiés par le refroidissement.

L'iodure de méthyle réagit sur cette base en produisant de l'*iodhy-*

drate de méthyl-lutidine, $C^{14}H^{8}(C^{2}H^{3})Az,HI$. Ce nouveau composé est très-soluble dans l'eau et l'alcool, mais pas dans l'éther. Sa dissolution alcoolique, évaporée à consistance de sirop, se solidifie en belles aiguilles, si l'on vient à la toucher.

La *lépidine*, $C^{20}H^{9}Az$, passe dans les produits les plus volatils qui accompagnent la préparation de la quinoléine; son point d'ébullition est à 260°. Elle donne des sels cristallisables. Les iodures de méthyle et d'amyle réagissent sur cette base en donnant deux nouveaux iodhydrates :

Iodhydrate de méthyl-lépidine..... $C^{20}H^{8}Az,(C^{2}H^{3})HI$.
Iodhydrate d'amyl-lépidine..... $C^{20}H^{8}Az,(C^{10}H^{11})HI$.

La *collidine*, $C^{16}H^{11}Az$, se trouve également, comme la pyridine, la picoline et la lutidine, dans les huiles qui proviennent de la distillation des os, l'huile de Dippel, par exemple. Elle passe entre 178° et 180°. Elle accompagne aussi la quinoléine. (M. Greville Williams.)

La collidine est un liquide incolore qui ne se colore même pas dans des flacons incomplétement remplis. Son odeur est fortement aromatique; sa densité est de 0,921, et son point d'ébullition est à 179°. Elle fait paraître des vapeurs blanches autour d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Elle est insoluble dans l'eau, dont elle dissout une petite quantité. L'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles la dissolvent facilement. Elle précipite les sels d'alumine, de chrôme, de zinc, de sesqui-oxyde de fer et de protoxyde de mercure, ainsi que l'azotate de plomb. Les sels de collidine sont presque tous solubles, incristallisables et déliquescents, solubles dans l'alcool, mais pas dans l'éther.

Le *chloroplatinate de collidine*, $C^{16}H^{11}Az,HCl,PtCl^{2}$, cristallise en aiguilles orangées, déliquescentes, insolubles dans l'alcool et l'éther.

La collidine se combine, comme les bases précédentes, avec l'iodure d'éthyle, pour former de l'*iodhydrate d'éthylcollidine*, $C^{16}H^{10}Az(C^{4}H^{5})HI$.

Le *chlorhydrate d'éthylcollidine*, $C^{10}H^{15}Az,HCl$, forme, avec le chlorure de platine, du *chloroplatinate d'éthylcollidine*, $C^{20}H^{15}Az,HCl,PtCl^{2}$.

La *parvoline*, $C^{18}H^{15}Az$, a été obtenue dans les derniers produits de la distillation des huiles retirées des schistes bitumineux du Devonshire, très-riches en débris fossiles d'origine animale. (M. Greville Williams.)

Dans la distillation des matières animales, M. Anderson a trouvé, à côté de l'aniline, du leukol, du pyrrhol et de la picoline, une nouvelle base qu'il a appelée *pétinine*.

La pétinine a été reproduite, dans ces derniers temps, en décomposant par la potasse l'éther cyanique de l'alcool butylique. (M. Wurtz.)

Nous ferons connaître les propriétés de cette base en parlant des alcalis dérivés des radicaux alcooliques.

Il est probable qu'une étude plus approfondie fera découvrir de nouvelles bases volatiles parmi les nombreux produits de la distillation des corps azotés.

BASES DÉRIVÉES DE L'ESSENCE DE MOUTARDE.

On a trouvé en 1833 (DUMAS et PELOUZE) une combinaison d'ammoniaque et d'essence de moutarde, qui est devenue le point de départ de plusieurs observations très-importantes que l'on doit surtout à MM. Will et Warrentrapp.

La combinaison de l'essence de moutarde avec le gaz ammoniac est une véritable base salifiable à laquelle MM. Will et Warrentrapp ont donné le nom de *thiosinamine*. Cette base a pour formule : $C^8H^8Az^2S^2$.

Elle est obtenue en abandonnant pendant quelques jours un mélange composé de 1 volume d'essence de moutarde et de 4 volumes d'ammoniaque liquide.

La thiosinamine cristallise en prismes droits rhomboïdaux, d'un blanc éclatant, fusibles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle n'est pas vénéneuse, mais elle agit vivement sur l'économie animale en déterminant des battements de cœur et des insomnies.

L'azotate, le sulfate, l'oxalate et l'acétate de thiosinamine ne sont pas cristallisables.

Les sels suivants se présentent sous la forme de précipités cristallins :

Chlorhydrate de thiosinamine.....	$C^8H^8Az^2S^2,HCl$.
Chloroplatinate de thiosinamine.....	$C^8H^8Az^2S^2,HCl,PtCl^2$.
Chloromercurate de thiosinamine.....	$C^8H^8Az^2S^2,HCl,HgCl$.
Azotate de thiosinamine et d'argent.....	$C^8H^8Az^2S^2,AgO,AzO^5$.

L'éthylamine, la méthylamine, l'amylamine, l'aniline et la naphtalidine, réagissent sur la thiosinamine, et donnent naissance à des bases nouvelles qui ont pour formules :

Éthylthiosinamine.....	$C^{12}H^{12}Az^2S^2$.	
Méthylthiosinamine.....	$C^{10}H^{10}Az^2S^2$	(HINTERBERGER.)
Amylthiosinamine.....	$C^{18}H^{18}Az^2S^2$	(HINTERBERGER.)
Phénylthiosinamine.....	$C^{20}H^{12}Az^2S^2$	(ZININ.)
Naphtylthiosinamine.....	$C^{28}H^{14}Az^2S^2$	(ZININ.)

Les oxydes métalliques, et particulièrement ceux de plomb et de mercure, enlèvent tout le soufre de la thiosinamine, tandis qu'une partie de l'hydrogène de cette base s'unit à l'oxygène de ces oxydes pour former de l'eau. Il résulte de cette réaction une seconde base organique, la *sinamine*, qui ne contient plus de soufre et qui a pour formule : $C^8H^6Az^2$.

L'équation suivante rend compte de la formation de cette base nouvelle :

$$C^8H^8Az^2S^2 + 2PbO = 2PbS + 2HO + C^8H^6Az^2.$$

La sinamine a été découverte en 1839 par MM. Robiquet et Bussy. MM. Will et Warrentrapp ont déterminé sa composition.

Cette base est cristalline, incolore, inodore, d'une saveur amère, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond à 100° en perdant son eau de cristallisation.

La sinamine précipite les sels de fer, de plomb et de cuivre ; elle forme avec l'acide oxalique un sel cristallisable.

L'*éthylsinamine*, $C^{12}H^{10}Az^2$, a été obtenue en décomposant l'éthylthiosinamine par l'oxyde de plomb hydraté. La *méthylsinamine* s'obtient de la même manière. (M. HINTERBERGER.)

L'essence de moutarde pure cède aussi son soufre à l'oxyde de plomb, ainsi que l'a observé M. Simon, et donne naissance à un troisième alcali organique, appelé *sinapoline*, et représenté par la formule : $C^{14}H^{12}Az^2O^2$.

La sinapoline offre l'aspect de paillettes brillantes, qui sont grasses au toucher, fusibles, faiblement volatiles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution aqueuse de sinapoline précipite les bichlorures de mercure et de platine.

ALCALIS DÉRIVÉS DES RADICAUX ALCOOLIQUES.

ÉTHYLAMINE. C^4H^7Az.

C^4.....	300,00	.....	53,33
H^7.....	87,50	.....	15,55
Az.....	175,00	.....	31,12
	562,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'éthylamine est un alcali liquide, incolore, volatil, d'une odeur ammoniacale très-prononcée et d'une causticité comparable à celle de la potasse. Sa densité, prise à 8°, est de 0,696. Il bout à 18°,7 ; la densité de sa vapeur est égale à 1,60.

L'éthylamine est inflammable et brûle avec une flamme jaune. Lorsqu'on la fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle se décompose et donne de l'acide cyanhydrique, de l'hydrogène, de l'ammoniaque et des gaz carburés. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau.

La dissolution d'éthylamine répand d'épaisses vapeurs blanches lorsqu'on en approche une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique. Elle précipite les sels de magnésie, d'alumine, de manganèse, de fer, de zinc, d'étain, de plomb, de bismuth et de mercure. Les sels de cuivre sont précipités en blanc bleuâtre, et le précipité disparaît dans un excès de réactif, en donnant une liqueur d'un bleu foncé. Le bichlorure de platine est précipité par la dissolution d'éthylamine, mais avec plus

de lenteur que par l'ammoniaque. Enfin l'éther oxalique, traité par l'éthylamine, donne un précipité blanc cristallin, C^4H^6Az,C^2O^2, correspondant, par sa composition, à l'oxamide, AzH^3,C^2O^2.

On voit donc que l'éthylamine présente une grande analogie avec l'ammoniaque. Elle en diffère néanmoins par des caractères si bien tranchés, que toute confusion entre ces deux bases devient impossible. En effet, le précipité formé par l'éthylamine dans les sels d'alumine se dissout entièrement dans un excès de réactif, au lieu que le précipité obtenu en ajoutant de l'ammoniaque dans un sel d'alumine est insoluble dans un excès d'ammoniaque. Lorsqu'on verse de l'éthylamine dans un sel de nickel, il se produit un précipité vert, insoluble dans un excès d'éthylamine; tandis que le précipité obtenu dans les mêmes conditions avec l'ammoniaque disparaît dans un excès de cet alcali.

En réagissant sur l'éthylamine, le chlore donne naissance à du chlorhydrate d'éthylamine, à de l'*éthylamine bichlorée*, $C^4H^5Cl^2Az$, et à un liquide volatil, jaune clair, doué d'une odeur pénétrante. (M. Wurtz.)

Le brôme et l'iode produisent avec l'éthylamine des composés analogues. (M. Wurtz.)

Au contact de l'acide azoteux, l'éthylamine est décomposée, de l'azote se dégage, et il se forme de l'eau et de l'azotite d'éthylamine.

Un mélange d'éthylamine et de sulfure de carbone, en passant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, fournit, par sa décomposition, de l'acide sulfocyanhydrique et de l'hydrogène sulfuré; en outre, le tube est tapissé à l'intérieur d'un dépôt brillant de charbon.

La réaction du sulfure de carbone sur l'éthylamine dans un tube scellé à la lampe et chauffé au bain d'huile, mérite de fixer l'attention : elle offre une décomposition très-nette. En ouvrant le tube, l'hydrogène sulfuré en sort abondamment; en même temps une odeur d'ail très-prononcée annonce la présence de l'éther sulfocyanhydrique, ce que démontrent du reste les réactifs et l'équation suivante :

$$2CS^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ CS \\ CS \end{matrix}\right\}Az + 2HS.$$

(M. Schlagdenhauffen.)

L'éthylamine, la méthylamine et l'amylamine agissent sur l'économie animale d'une manière analogue à l'ammoniaque. (Orfila.)

L'éthylamine peut servir, dans l'analyse chimique, à séparer l'alumine de l'oxyde de fer. (M. Wurtz.)

Préparation. — Pour obtenir l'éthylamine, on distille, dans un ballon A (*fig.* 82), de l'éther cyanique ou de l'éther cyanurique sur de la potasse. Les vapeurs qui se produisent se rendent, par le tube *c*, dans le serpentin *d*, où elles se condensent, et sont reçues dans le flacon *h*

rempli d'acide chlorhydrique étendu ; on évapore ensuite cet acide, qui dépose des lames brillantes de chlorhydrate d'éthylamine.

Ce sel, parfaitement desséché, est introduit avec deux fois son poids de chaux vive en poudre dans un ballon de verre. Le mélange ne doit occuper que la moitié de la capacité du ballon ; l'autre moitié est rem-

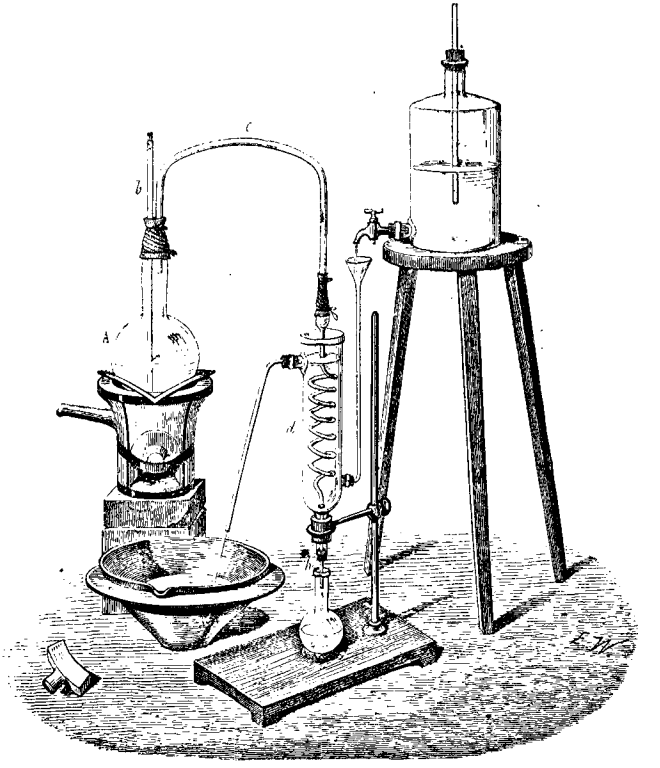


Fig. 82.

plie de potasse caustique en fragments, destinée à absorber l'humidité du gaz. On adapte au ballon un tube à dégagement qui se rend dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant, puis on chauffe légèrement le ballon. L'éthylamine se dégage et vient se condenser dans le matras.

(M. Wurtz.)

On peut également obtenir de l'éthylamine :

1° En faisant réagir de l'éther bromhydrique ou de l'éther iodhydrique sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque dans un tube de verre scellé à la lampe, renfermé dans un tube de fer *c* (*fig.* 83), muni d'un couvercle à frottement. On place ainsi plusieurs tubes *c*, *c*, dans un bain d'huile A, dans lequel plonge un thermomètre *t*, et que chauffe un fourneau à gaz B. (M. Hofmann.)

On peut aussi préparer l'éthylamine, à l'aide de cette réaction, en

mélangeant de l'éther éthyliodhydrique avec son volume d'alcool absolu, et en faisant ensuite passer de l'ammoniaque sèche dans la liqueur maintenue en légère ébullition. Comme la chaleur volatilise de la matière, il convient de disposer l'appareil de telle façon que les vapeurs puissent de nouveau se condenser ; on peut employer dans ce but une cornue tubulée dont on refroidit bien le col que l'on a eu soin de placer verticalement. Après le refroidissement de la liqueur, on continue encore d'y faire passer de l'ammoniaque pendant quelque temps, puis on l'abandonne plusieurs jours dans un flacon bouché. Quand tout l'éther éthyliodhydrique est transformé, la liqueur n'est plus troublée par l'eau. On évapore ensuite au bain-marie, et l'on introduit le résidu salin dans un ballon muni d'un tube de dégagement et d'un autre tube terminé en entonnoir. On verse par ce dernier tube une lessive concentrée de potasse, on chauffe doucement, et l'on reçoit dans l'eau l'éthylamine gazeuse. Si l'on veut se procurer cet alcali à l'état anhydre, on dessèche le gaz en lui faisant traverser un tube en U rempli de fragment de potasse caustique, et en le condensant ensuite dans un tube refroidi par un mélange de glace et de sel marin.

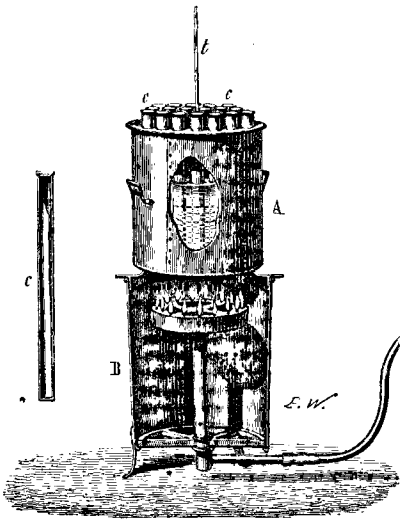


Fig. 83.

(GERHARDT.)

2° En traitant l'acide sulféthamique par les acides minéraux.

(M. STRECKER.)

3° En distillant un mélange de chaux et de bisulfite d'ammonialdéhyde :

$$\underbrace{C^4H^4O^2,AzH^3,2(SO^2)}_{\text{Bisulfite d'ammonialdéhyde.}} + 2CaO = 2(CaO,SO^3) + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}}$$

(M. GOEFSMANN.)

4° En chauffant dans un tube de verre scellé à la lampe un mélange d'éther et de chlorhydrate d'ammoniaque. (M. BERTHELOT.)

5° En chauffant dans un tube scellé à la lampe un mélange d'alcool et de chlorhydrate ou d'iodhydrate d'ammoniaque. (M. BERTHELOT.)

6° En distillant l'urée avec un mélange de sulfovinate de potasse et de chaux vive : les vapeurs sont reçues dans de l'acide chlorhydrique ; la dissolution acide est reprise par de l'alcool éthéré qui dissout le chlorhydrate d'éthylamine et laisse un résidu de sel ammoniac.

(M. TUTTLE.)

SELS D'ÉTHYLAMINE.

Les sels d'éthylamine sont généralement blancs et cristallins. Ils se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool.

Chlorhydrate d'éthylamine. C^4H^7Az,HCl. — Ce sel se présente en lames incolores, qui fondent à 70° et se prennent par le refroidissement en une masse cristalline.

Le chlorhydrate d'éthylamine est soluble dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient en saturant de l'acide chlorhydrique par de l'éthylamine.

Chlorures doubles de platine et d'éthylamine. — Le protochlorure de platine forme avec l'éthylamine plusieurs sels doubles dont voici les formules :

$C^4H^7Az,PtCl$, correspondant au sel vert de M. Magnus.
$C^4H^7Az,PtCl^2$, correspondant au sel de M. Reiset.

Le bichlorure de platine donne avec l'éthylamine un composé cristallin de couleur jaune, ayant pour formule $C^4H^7Az,HCl,PtCl^2$.

On connaît aussi des chlorures doubles de mercure et d'éthylamine, d'or et d'éthylamine, de palladium et d'éthylamine.

Carbonate d'éthylamine. C^4H^7Az,CO^2. — Ce sel est blanc, amorphe, pulvérulent, soluble dans l'eau ; sa dissolution ne précipite qu'au bout d'un certain temps les sels de baryte. Il peut être obtenu en faisant arriver un courant d'acide carbonique desséché dans un ballon contenant de l'éthylamine anhydre.

Oxalate d'éthylamine. C^4H^7Az,C^2O^3HO. — L'oxalate d'éthylamine se présente sous la forme de cristaux prismatiques solubles. Ce sel s'obtient directement en saturant l'éthylamine par de l'acide oxalique.

Sous l'influence de la chaleur, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en *éthyloxamide*, $C^6H^6AzO^2$.

$$\underbrace{C^4H^7Az,C^2O^3,HO}_{\text{Oxalate d'éthylamine.}} = 2HO + \underbrace{C^6H^6AzO^2}_{\text{Éthyloxamide.}}.$$

Le bioxalate d'éthylamine, $C^4H^7Az,(C^2O^3)^2,2HO$, chauffé à 180°, produit de l'*acide éthyloxamique*, $C^8H^7AzO^6$.

Sulfhydrate d'éthylamine. — Ce sel est cristallin. On le produit en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique dans de l'éthylamine anhydre et refroidie par de la glace.

Azotate d'éthylamine. — Ce sel forme des lamelles cristallines, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sulfate d'éthylamine. — Le sulfate d'éthylamine est amorphe, déliquescent et soluble dans l'eau. Il se dissout également dans l'alcool : cette propriété peut servir, dans l'analyse chimique, pour séparer l'éthylamine de l'ammoniaque et de la méthylamine. Lorsqu'on a un mélange de ces trois alcalis, il faut saturer la masse par de l'acide chlorhydrique, évaporer à sec, reprendre par de l'alcool absolu, qui laisse le sel ammoniac comme résidu et dissout les deux autres chlorhydrates. Ceux-ci sont alors convertis en sulfates, puis traités par de l'alcool, qui dissout seulement le sulfate d'éthylamine.

ACTION DE L'ÉTHER BROMHYDRIQUE SUR L'ÉTHYLAMINE.

BIÉTHYLAMINE. $C^8H^{11}Az$. — TRIÉTHYLAMINE. $C^{12}H^{15}Az$.

L'éthylamine, traitée par l'éther bromhydrique, donne naissance à un sel cristallin contenant à la fois les éléments de l'éthylamine et ceux de l'éther bromhydrique.

La réaction qui s'opère est facile à comprendre ; on a en effet :

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{C^4H^5Br}_{\text{Éther bromhydrique.}} = \underbrace{C^8H^{11}Az,HBr}_{\text{Bromhydrate de biéthylamine.}}$$

Le sel ainsi produit est le bromhydrate d'une base nouvelle, la *biéthylamine*. En chauffant le bromhydrate de biéthylamine avec de la chaux vive, on en sépare la *biéthylamine*.

La biéthylamine est liquide, incolore, volatile, inflammable, soluble dans l'eau et d'une causticité très-grande. Elle bout à 57°, et forme avec le bichlorure de platine une combinaison $C^8H^{11}Az,HCl,PtCl^2$ cristallisée en grains d'un rouge orangé.

Lorsqu'on fait réagir de l'éther bromhydrique sur la biéthylamine, on obtient un *bromhydrate de triéthylamine* qui, chauffé avec de la potasse, dégage de la *triéthylamine*.

L'éthylamine peut s'obtenir en chauffant à une température modérée un mélange d'éther éthylcyanique et d'éthylate de soude :

$$\underbrace{C^2AzO,C^4H^5O}_{\text{Éther éthylcyanique.}} + \underbrace{2(C^4H^5NaO^2)}_{\text{Éthylate de soude.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Triéthylamine.}} + (NaO,CO^2).$$

Le mélange est distillé sur un bain de sable ; le produit est alcoolique et fortement alcalin ; on neutralise par de l'acide chlorhydrique et l'on distille avec une lessive de potasse : la triéthylamine, qui est volatile, se rend dans le récipient conjointement avec de l'eau qu'elle surnage, et à laquelle elle communique l'odeur de saumure qui la caractérise.

(M. HOFMANN.)

Cet alcali est liquide, incolore, volatil, inflammable et soluble dans l'eau. Il donne avec le bichlorure de platine un composé de couleur jaune orange, qui cristallise en rhombes de grande dimension.

OXYDE HYDRATÉ DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM. $C^{16}H^{20}AzO,HO = C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,AzO,HO$.

L'éther iodhydrique réagit sur la triéthylamine et produit l'iodure d'un alcali nouveau, l'*oxyde de tétréthylammonium.*

L'oxyde de tétréthylammonium est une base énergique, qui saponifie les corps gras, décompose les éthers, précipite la plupart des oxydes métalliques, et forme avec les acides des sels comparables à ceux que la potasse ou la soude donne dans les mêmes conditions. Une dissolution d'oxyde de tétréthylammonium précipite en bleu une dissolution de glucose et de sulfate de cuivre ; portée à l'ébullition, la liqueur laisse bientôt déposer du cuivre réduit. On peut l'obtenir cristallisé, en évaporant sa dissolution dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. Il présente alors l'aspect de longues aiguilles capillaires, qui sont très-déliquescentes et qui absorbent rapidement l'acide carbonique de l'air.

Lorsqu'on chauffe une dissolution d'oxyde de tétréthylammonium, cette base se décompose en eau, en gaz oléfiant et en triéthylamine :

$$\underbrace{C^{76}H^{20}AzO,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde de tétréthylammonium.}} = 2HO + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Gaz oléfiant.}} + \underbrace{C^{12}H^{15}Az}_{\text{Triéthylamine.}}.$$

Nous donnons ici la formule des principaux sels de tétréthylammonium :

Iodure de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}Az,I$.
Tri-iodure de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}Az,I^3$ (M. Weltzien.)
Penta-iodure de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}Az,I^5$ (M. Weltzien.)
Chlorure double de platine et de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}Az,Cl,PtCl^2$.
Chlorure double d'or et de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}Az,Cl,AuCl^3$.
Chlorure double de mercure et de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}Az,Cl,5HgCl$.
Iodure double de mercure et de tétréthylammonium	$C^{16}H^{20}Az,I,5HgI$.

Le chlore, le brôme et l'iode convertissent l'oxyde de tétréthylammonium en des composés chlorés, bromés et iodés, dérivés par substitution.

L'azotate de tétréthylammonium, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en donnant du carbonate d'ammoniaque, de l'éther cyanhydrique, de l'eau, du carbone et une huile qui paraît avoir pour formule : C^4H^4. (M. Joséphy.)

On prépare l'oxyde de tétréthylammonium en décomposant à chaud l'iodure $C^{16}H^{20}Az,I$ par l'oxyde d'argent récemment précipité.

(M. Hofmann.)

HYDRATE D'OXYDE DE MÉTHYLTRIÉTHYLAMMONIUM. $C^{14}H^{18}AzO,HO = C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^2H^3,AzO,HO$.

Cette base est cristallisable, soluble dans l'eau. Elle forme des sels bien définis avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, oxalique et avec le bichlorure de platine.

On obtient l'oxyde hydraté de méthyltriéthylammonium en décomposant par l'oxyde d'argent humide l'iodure de méthyltriéthylammonium qui se produit lorsqu'on fait réagir l'éther méthyliodhydrique sur la triéthylamine. (M. HOFMANN.)

HYDRATE D'OXYDE D'AMYLTRIÉTHYLAMMONIUM. $C^{22}H^{26}AzO,HO$ $C^4H^5,C^4H^5,C^4H^5,C^{10}H^{11},AzO,HO$.

Cet alcali est incristallisable, très-soluble dans l'eau et moins énergique que les précédents. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose, dégage de l'eau, du gaz oléfiant, et donne une base nouvelle, la *biéthylamylamine :*

$$\underbrace{C^{22}H^{26}AzO,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde d'amyltriéthylammonium.}} = 2HO + C^4H^4 + \underbrace{C^{18}H^{21}Az}_{\text{Biéthylamylamine.}}$$

La plupart des sels d'oxyde d'amyltriéthylammonium sont gommeux. Le *chloroplatinate* a pour formule : $C^{22}H^{26}Az,Cl,PtCl^2$.

Pour obtenir l'oxyde d'amyltriéthylammonium on chauffe pendant trois jours, dans un tube de verre scellé à la lampe, un mélange d'éther amyliodhydrique et de triéthylamine, puis on décompose, par l'oxyde d'argent humide, l'iodhydrate qui s'est formé. (M. HOFMANN.)

BIÉTHYLAMYLAMINE. $C^{18}H^{21}Az$.

Le biéthylamylamine est oléagineuse, plus légère que l'eau. Son odeur est désagréable, sa saveur est amère. Cette base est en ébullition à 154° et forme avec les acides des sels cristallisables. On l'obtient en soumettant à la distillation l'oxyde de méthyltriéthylammonium.

(M. HOFMANN.)

HYDRATE D'OXYDE DE MÉTHYLBIÉTHYLAMYLAMMONIUM. $C^{20}H^{24}AzO,HO = C^{10}H^{11},C^4H^5,C^4H^5,C^2H^3,AzO,HO$.

L'éther méthyliodhydrique réagit vivement sur la biéthylamylamine et produit un iodure de méthylbiéthylamylammonium qui, traité par l'oxyde d'argent humide, donne l'*oxyde hydraté de méthylbiéthylamylammonium.*

Cet alcali forme avec les acides des sels cristallisables. Il se décompose par la distillation en eau, en gaz oléfiant et en *méthyléthylamylamine*.

(M. HOFMANN.)

$$\underbrace{C^{20}H^{24}AzO,HO}_{\text{Hydrate d'oxyde de méthylbiéthylamylammonium.}} = 2HO + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Gaz oléfiant.}} + \underbrace{C^{16}H^{19}Az}_{\text{Méthyléthyl-amylamine.}}$$

MÉTHYLÉTHYLAMYLAMINE. $C^{16}H^{19}Az = C^2H^3,C^4H^5,C^{10}H^{11}$.

La méthyléthylamylamine est oléagineuse, incolore, transparente, d'une odeur agréable. Cette base entre en ébullition à 135°; elle se dissout lentement dans les acides en donnant des sels parfaitement définis.

Le chlorhydrate de méthyléthylamylamine produit, en s'unissant au bichlorure de platine, un sel double cristallin qui a pour formule : $C^{16}H^{19}Az,HCl,PtCl^2$.

On obtient la méthyléthylamylamine en soumettant à la distillation l'oxyde hydraté de méthylbiéthylamylammonium. (M. HOFMANN.)

MÉTHYLAMINE. C^2H^5Az.

C^2.....	150,00	.....	38,70
H^5.....	62,50	.....	16,12
Az	175,00	.....	45,18
	387,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — La méthylamine est gazeuse à la température ordinaire, et présente une analogie très-grande avec le gaz ammoniac. On peut la liquéfier en l'exposant pendant quelque temps à la température de la glace fondante. Si on la met en contact avec des corps en ignition, elle prend feu et brûle avec une flamme d'un jaune pâle.

La densité du gaz méthylamine est de 1,08; son équivalent est représenté par 4 volumes. C'est le plus soluble des gaz connus : l'eau en dissout environ 1040 fois son propre volume.

La dissolution de méthylamine réagit comme l'ammoniaque sur les sels métalliques. Ainsi, elle trouble les sels de magnésie, de fer, de chrôme, d'étain, de plomb et d'uranium. Elle forme dans les sels de zinc un précipité blanc, qui est soluble dans un excès de réactif. Les sels de cuivre sont d'abord précipités en blanc bleuâtre, puis le précipité disparaît dans un excès de méthylamine en donnant une liqueur d'un bleu foncé. Les sels de cadmium sont précipités en blanc; mais, contrairement à la réaction produite par l'ammoniaque, le précipité ne se dissout pas dans un excès de réactif. De même, le précipité formé dans les sels de nickel est insoluble dans la méthylamine. L'acétate de plomb est légèrement

troublé par la dissolution de méthylamine. Le chlorure d'argent se dissout dans la méthylamine, mais avec moins de facilité que dans l'ammoniaque. Le bichlorure de platine donne avec la méthylamine un précipité cristallin de couleur jaune.

La méthylamine dissout l'oxyde d'argent hydraté et produit une substance noire qui paraît correspondre à l'argent fulminant, mais qui ne détone ni par le choc, ni sous l'influence de la chaleur.

Le chlore attaque la méthylamine et forme du chlorhydrate de méthylamine; il se produit aussi, dans cette réaction, des gouttelettes huileuses de méthylamine bichlorée.

On obtient avec le brôme et l'iode des composés de même nature.

PRÉPARATION. — La méthylamine se prépare de la manière suivante :

On distille l'éther méthylcyanique avec une dissolution de potasse caustique. Les produits de la distillation sont reçus dans de l'acide chlorhydrique affaibli. On évapore cet acide jusqu'à siccité; le résidu est repris par de l'alcool bouillant, qui dépose, en se refroidissant, des cristaux de chlorhydrate de méthylamine. Ce sel, préalablement desséché, est chauffé ensuite avec 2 fois son poids de chaux vive en poudre; le gaz méthylamine se dégage; on le recueille dans des éprouvettes remplies de mercure. (M. WURTZ.)

La méthylamine peut aussi être produite en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique sur l'ammoniaque; il se forme de l'iodhydrate de méthylamine.

$$AzH^3 + C^2H^3,I = C^2H^5Az,HI.$$

(M. HOFMANN.)

La méthylamine naît également de l'action de la potasse caustique sur quelques alcaloïdes, tels que la morphine, la codéine et la caféine.

(MM. WERTHEIM, ANDERSON, ROCHLEDER.)

Les réactions de la chaux sodée sur la créatine et la sarcosine, de l'acide plombique sur le sulfate de sarcosine, de l'acide azotique sur la créatine, de la potasse caustique sur les sels de méthylurée, produisent aussi de la méthylamine.

SELS DE MÉTHYLAMINE.

Les acides forment avec la méthylamine des sels comparables aux sels ammoniacaux.

Le *chlorhydrate de méthylamine*, C^2H^5Az,HCl, est cristallin. Il se produit quand on sature une dissolution de gaz méthylamine par l'acide chlorhydrique.

La méthylamine forme avec le protochlorure de platine des sels correspondants à ceux que l'ammoniaque et l'éthylamine donnent dans les mêmes conditions. Le *chloroplatinate de méthylamine*, $C^2H^5Az,HCl,PtCl^2$, offre l'aspect d'écailles dorées, solubles dans l'eau bouillante; il se

forme lorsque du bichlorure de platine est ajouté à une solution de chlorhydrate de méthylamine.

Le *chloromercurate de méthylamine*, $C^2H^5Az,HCl,PtCl$, et le *chloraurate de méthylamine*, $C^2H^5Az,HCl,AuCl^3$, se produisent de la même manière.

Le *bromhydrate*, C^2H^5Az,HBr, et l'*iodhydrate de méthylamine*, C^2H^5Az,HI, cristallisent en lames minces; ils sont préparés dans le but d'obtenir de la méthylamine.

L'*azotate de méthylamine* cristallise en longs prismes déliquescents, analogues aux cristaux d'azotate d'ammoniaque. Ce sel est obtenu directement en saturant une dissolution de méthylamine par l'acide azotique.

Le *sulfate de méthylamine* est amorphe, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. (M. WURTZ.)

Le *carbonate de méthylamine*, C^2H^5Az,CO^2,HO, se présente en cristaux prismatiques, durs, déliquescents, volatils. Il se prépare en distillant un mélange de carbonate de chaux et de chlorhydrate de méthylamine.

L'*oxalate neutre de méthylamine*, C^2H^5Az,C^2H^3,HO, cristallise très-difficilement; distillé, il se transforme en *diméthyloxamide*, $C^8H^8Az^2O^4$.

L'*oxalate acide*, $C^2H^5Az,(C^2H^3)^2 2HO$, cristallise en petites lamelles solubles dans l'alcool. Chauffé, il donne de l'*acide méthyloxamique*, $C^6H^5AzO^6$.

ACTION DE L'ÉTHER MÉTHYLBROMHYDRIQUE SUR LA MÉTHYLAMINE.

BIMÉTHYLAMINE. C^4H^7Az. — TRIMÉTHYLAMINE. C^6H^9Az.

Lorsqu'on fait réagir de l'éther méthylbromhydrique sur de la méthylamine, on obtient du *bromhydrate de biméthylamine :*

$$\underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthylamine.}} + \underbrace{C^2H^3Br}_{\substack{\text{Éther}\\ \text{méthylbrom-}\\ \text{hydrique.}}} = \underbrace{C^4H^7Az,HBr.}_{\substack{\text{Bromhydrate}\\ \text{de}\\ \text{biméthylamine.}}}$$

Ce sel, chauffé avec de la chaux vive, laisse dégager la *biméthylamine*, C^4H^7Az. (M. HOFMANN.)

Si l'on traite la biméthylamine par de l'éther méthylbromhydrique, on produit du *bromhydrate de triméthylamine.*

En décomposant ce sel par la chaux vive, on isole la *triméthylamine*, C^6H^9Az. (M. HOFMANN.)

Cet alcali se rencontre dans la saumure de harengs (M. WERTHEIM), dans le seigle ergoté (M. WINKLER), et dans le *Chenopodium vulvaria* (M. DESSAIGNES).

La triméthylamine forme avec les acides plusieurs sels cristallisables.

Le *sulfate de triméthylamine* donne avec le sulfate d'alumine un sel $C^6H^9Az,HO,SO^3,Al^2O^3,(SO^3)^3,24HO$, isomérique avec l'alun ammoniacal.

(M. Reckenschuss.)

La triméthylamine, dissoute dans l'eau ou dans l'alcool, réagit sur la liqueur des Hollandais bibromée; il se forme une combinaison de brôme avec une nouvelle base qui n'a pu encore être obtenue à l'état libre; ce composé a été appelé *bromure de triméthylammonium*, $C^{10}H^{13}Az,Br^2$. Sa constitution peut être représentée par la formule suivante :

$$C^{10}H^{13}AzBr^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^4H^4Br \end{matrix}\right\} AzBr.$$

Ce composé est doué d'une stabilité très-grande, et tous les efforts tentés pour obtenir l'alcali libre ont échoué jusqu'à présent.

(M. Hofmann.)

HYDRATE D'OXYDE DE TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM. $C^8H^{12}AzO^2,HO = C^2H^3,C^2H^3,C^2H^3,C^2H^3,AzO,HO$.

La triméthylamine, traitée par l'éther méthyliodhydrique, donne naissance à de l'*iodure de tétraméthylammonium*, $C^8H^{12}Az,I$.

Ce sel, chauffé en présence de l'oxyde d'argent humide, se convertit en oxyde hydraté de tétraméthylammonium.

L'oxyde hydraté de tétraméthylammonium est cristallisable et déliquescent. Il absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air.

La plupart des sels formés par l'oxyde de tétraméthylammonium s'obtiennent à l'état cristallin.

Le *chloroplatinate d'oxyde de tétraméthylammonium*, $C^8H^{12}Az,HCl,PtCl^2$, présente l'aspect d'octaèdres volumineux d'un beau rouge orangé.

(M. Hofmann.)

L'hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium forme encore d'autres combinaisons avec l'iode et même le chlorure d'iode, qui sont les suivantes :

Tri-iodure de tétraméthylammonium	$C^8H^{12}Az,I^3$.
Penta-iodure de tétraméthylammonium	$C^8H^{12}Az,I^5$.
Iodopentachlorure de tétraméthylammonium	$C^8H^{12}Az,ICl^5$.
Iodotrichlorure de tétraméthylammonium	$C^8H^{12}Az,ICl^3$.
Iodobichlorure de tétraméthylammonium	$C^8H^{12}Az,ICl^2$.

M. C. Weltzien.)

AMYLAMINE. $C^{10}H^{13}Az$.

C^{10}.....	750,00	.....	68,96
H^{13}.....	162,50	.....	14,94
Az.....	175,00	.....	16,10
	1087,50		100,00

L'amylamine est liquide, incolore et fluide, d'une odeur ammoniacale pénétrante, et très-soluble dans l'eau. Sa densité, prise à 18°, est de 0,750. Elle bout à 95°, prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme éclairante.

La dissolution d'amylamine agit comme l'ammoniaque sur les sels métalliques, et donne avec l'éther oxalique une combinaison cristalline analogue à l'oxamide.

En faisant réagir le sulfure de carbone sur l'amylamine, il se produit un corps cristallin, isomère de la thialdine :

$$C^{10}H^{13}Az + 2CS^3 = C^{12}H^{13}AzS^4.$$

On obtient l'amylamine :

1° En distillant l'éther amylcyanique, ou l'amylurée, sur de la potasse :

$$\underbrace{C^{12}H^{11}AzO^2}_{\text{Éther amylcyanique.}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}}.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amylurée.}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + AzH^3 + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}}.$$

(M. Wurtz.)

2° En chauffant à 250°, en vase clos, du sulfamylate de chaux avec de l'alcool saturé de gaz ammoniac :

$$\underbrace{C^{10}H^{11}O,CaO,2SO^3}_{\text{Sulfamylate de chaux.}} + AzH^3 = CaO,SO^3 + \underbrace{C^{10}H^{13}Az,SO^3,HO}_{\text{Sulfate d'amylamine.}}.$$

(M. Berthelot.)

3° En faisant réagir de l'ammoniaque sur l'éther amyliodhydrique :

$$AzH^3 + \underbrace{C^{10}H^{11},I}_{\substack{\text{Éther} \\ \text{amyliodhydrique.}}} = \underbrace{C^{10}H^{13},HI}_{\substack{\text{Iodhydrate} \\ \text{d'amylamine.}}}.$$

(M. Hofmann.)

L'amylamine forme avec les acides un grand nombre de sels cristallisables.

Le *chlorhydrate d'amylamine*, $C^{10}H^{13}Az,HCl$, présente l'aspect de lamelles blanches, grasses au toucher, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le bichlorure de platine s'unit au chlorhydrate d'amylamine ; la combinaison cristallise en paillettes d'un jaune d'or, et a pour formule : $C^{10}H^{13}Az,HCl,PtCl^2$.

ACTION DE L'ÉTHER AMYLBROMHYDRIQUE SUR L'AMYLAMINE.

BIAMYLAMINE. $C^{20}H^{23}Az$. — TRIAMYLAMINE. $C^{30}H^{33}Az$.

L'amylamine, chauffée à 100° en présence de l'éther amylbromhydrique, se convertit en *bromhydrate de biamylamine*, $C^{20}H^{23}Az,HBr$. Ce sel, décomposé par la chaux vive, donne la *biamylamine*.

La biamylamine est huileuse, transparente, d'une odeur aromatique particulière, d'une saveur fraîche et piquante. Cette base entre en ébullition à 170° ; elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Le chlorhydrate de biamylamine s'unit au bichlorure de platine et produit un sel double qui a pour formule : $C^{20}H^{23}Az,HCl,PtCl^2$.

Lorsqu'on fait réagir l'éther amylbromhydrique sur la biamylamine, on obtient le bromhydrate d'une base nouvelle, la *triamylamine*.

La même base prend aussi naissance dans la distillation de l'oxyde de tétramylammonium.

La triamylamine est liquide ; elle bout à 257°, et forme avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisable. (M. HOFMANN.)

OXYDE HYDRATÉ DE TÉTRAMYLAMMONIUM. $C^{40}H^{44}AzO,HO = C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},C^{10}H^{11},AzO,HO$.

L'action prolongée de l'éther amylbromhydrique sur la triamylamine donne un mélange d'iodure de tétramylammonium avec de petites quantités d'iodhydrates d'amylamine, de biamylamine et de triamylamine. En distillant ce mélange, seul d'abord, puis avec de la potasse, la plus grande partie de l'iodure de tétramylammonium reste au fond de la cornue sous la forme d'une huile épaisse, qui se concrète par le refroidissement en une masse semblable à de la stéarine.

Cet iodure, traité par la potasse, ou mieux par l'oxyde d'argent humide, se convertit en oxyde hydraté de tétramylammonium.

L'oxyde hydraté de tétramylammonium est oléagineux, d'une saveur amère, et fort peu stable ; il suffit de le chauffer au bain-marie pour le décomposer en eau, en amylène et en triamylamine :

$$\underbrace{C^{40}H^{44}AzO,HO}_{\text{Hydrate de tétramyl-ammonium.}} = \underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}} + 2HO + \underbrace{C^{30}H^{33}Az.}_{\text{Triamylamine.}}$$

La dissolution aqueuse d'oxyde de tétramylammonium, abandonnée à elle-même, à l'abri du contact de l'acide carbonique, laisse déposer des

cristaux d'une combinaison d'oxyde hydraté de tétramylammonium avec une nouvelle quantité d'eau. Cette combinaison, soumise à l'action de la chaleur, régénère l'oxyde hydraté de tétramylammonium.

Les sels formés par l'oxyde de tétramylammonium cristallisent régulièrement. (M. HOFMANN.)

BUTYLAMINE, OU PÉTININE. $C^8H^{11}Az$.

Cet alcali, que l'on désigne encore sous le nom de *tétrylamine*, est liquide, incolore, d'une odeur ammoniacale prononcée, d'une saveur chaude et piquante ; il bout à 80°.

La butylamine se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle répand des vapeurs blanches au contact du gaz acide chlorhydrique, et forme avec les acides des sels bien définis. Elle réagit comme l'ammoniaque sur les dissolutions métalliques.

Lorsqu'on verse de la butylamine dans un sel de cuivre, il se produit un précipité bleu soluble dans un excès d'alcali.

Une dissolution de butylamine dans l'acide chlorhydrique, distillée avec de l'azotite de potasse, dégage de l'azote et de l'azotite de butyle. (M. HOFMANN.)

La pétinine forme avec les acides des sels cristallisables, solubles dans l'eau sans altération ; avec les acides volatils ils donnent des sels volatils.

Le bichlorure de platine donne avec la butylamine un sel double de couleur jaune ayant pour formule : $C^8H^{11}Az,HCl,PtCl^2$.

La butylamine se produit dans la réaction de la potasse sur l'éther cyanique ou l'éther cyanurique de l'alcool butylique (M. WURTZ) et dans la distillation des matières animales (M. ANDERSON).

TRICÉTYLAMINE. $C^{96}H^{99}Az$.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans de l'éther cétyliodhydrique, chauffé à 150°, la masse se trouble, dépose de l'iodhydrate d'ammoniaque, et un composé fusible de couleur blanche, que l'on a nommé *tricétylamine*.

$$\underbrace{3(C^{32}H^{33},I)}_{\text{Éther cétyliodhydrique.}} + 4(AzH^3) = \underbrace{C^{96}H^{99}Az}_{\text{Tricétylamine.}} + \underbrace{3(AzH^3,HI)}_{\text{Iodhydrate d'ammoniaque.}}.$$

La tricétylamine forme des aiguilles incolores, très-solubles dans l'alcool bouillant. Elle bleuit le tournesol, neutralise les acides, et donne des sels cristallisables, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

On connaît une combinaison de tricétylamine et de bichlorure de platine, qui a pour formule : $C^{96}H^{99}Az,HCl,PtCl^2$. (M. FRIDAU.)

CAPRYLAMINE. $C^{16}H^{19}Az$.

Cette base, que l'on appelle aussi *octylamine*, est liquide, oléagineuse, incolore, d'une odeur ammoniacale prononcée. Elle bout vers 175°.

La caprylamine se combine avec les acides et forme des sels cristallisables.

L'*azotate* et le *sulfate* de caprylamine sont très-solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate de caprylamine*, $C^{16}H^{19}Az,HCl$, présente l'aspect de lamelles brillantes, d'un éclat nacré. Ce sel est déliquescent à l'air et très-soluble dans l'eau. On l'obtient en faisant réagir une dissolution alcoolique d'ammoniaque sur l'éther capryliodhydrique.

Le bichlorure de platine donne avec la caprylamine un composé cristallisable, de couleur jaune, qui a pour formule : $C^{16}H^{19}Az,HCl,PtCl^2$.

L'éther iodhydrique de l'alcool produit avec la caprylamine une combinaison particulière, $C^{16}H^{18}(C^4H^5)Az,HI$, qui a reçu le nom d'*iodhydrate d'éthylcaprylamine*.

La caprylamine réagit vivement sur les chlorures de benzoïle et de cumyle, en donnant naissance à des amides particulières.

On obtient la caprylamine en décomposant l'iodhydrate de caprylamine par la potasse caustique. (M. Cahours.)

L'iodhydrate de caprylamine s'obtient en chauffant dans un tube fermé un mélange d'iodure de capryle et d'ammoniaque.

ALLYLAMINE. C^6H^7Az. — PROPYLAMINE. C^6H^9Az.

L'allylamine, connue également sous le nom d'*acrylamine*, est un liquide qui bout à 180°; elle ne forme pas de sels bien définis. Elle est produite dans la distillation de l'éther allylcyanique avec la potasse caustique; dans cette réaction il se forme également de la méthylamine et de la propylamine. (MM. Cahours et Hofmann.)

La propylamine peut être obtenue en distillant avec de la potasse caustique de la narcotine (M. Wertheim) ou de la chaux potassée et de la codéine (M. Anderson).

Elle a une apparence oléagineuse, une odeur forte rappelant celle du *Chenopodium vulvaria*, où du reste elle a été trouvée (M. Dessaignes). Elle existe également dans les fleurs des *Cratægus oxyacantha* et *monogyna*, du *Pyrus communis* et celles du *Sorbus aucuparia*.

La propylamine est employée, par quelques médecins russes et américains, pour combattre les affections rhumatismales.

CYANÉTHOLINE. $C^6H^5AzO^2$.

La cyanétholine est une base oxygénée découverte par M. Cloëz. Elle se présente sous la forme d'un liquide légèrement coloré et d'une apparence huileuse; sa densité à 15° est de 1,1271; elle a une saveur un peu amère, suivie d'une âcreté persistante fort désagréable; son

odeur est faible, elle rappelle celle de l'huile douce de vin. Quand elle est soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose en un liquide incolore volatil et en un résidu noir charbonneux.

La cyanétholine est insoluble dans l'eau; elle se mêle en toutes proportions à l'alcool et à l'éther; la potasse concentrée la décompose à chaud; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec lequel elle forme un chlorhydrate cristallin susceptible de s'unir au bichlorure de platine en donnant lieu à un sel double de couleur jaune. Le sulfate s'obtient sous forme de petits cristaux prismatiques par l'évaporation spontanée de la dissolution de la base dans l'acide sulfurique.

L'azotate forme un sel double avec l'azotate d'argent : on obtient cette combinaison en cristaux assez volumineux, en mélangeant une dissolution étendue d'azotate d'argent avec de l'azotate de cyanétholine en dissolution peu concentrée et légèrement acide.

La cyanétholine s'obtient en faisant passer lentement du chlorure de cyanogène gazeux dans une dissolution alcoolique d'éthylate de soude; le gaz est absorbé, il se fait un dépôt abondant de sel marin, et l'on observe en même temps une élévation très-grande dans la température du mélange. Après la réaction, on élimine le chlorure de sodium par la filtration; la liqueur claire est soumise à la distillation pour en séparer l'alcool et le chlorure de cyanogène en excès, il reste un liquide sirupeux qui est la cyanétholine. Elle retient encore du chlorure de sodium, mais son insolubilité permet de la soumettre à des lavages réitérés; on la dessèche facilement en l'exposant pendant vingt-quatre heures au-dessus de l'acide sulfurique.

La formation de la cyanétholine peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^4\begin{pmatrix}H^5\\Na\end{pmatrix}O^2 + CyCl = NaCl + C^4\begin{pmatrix}H^5\\Cy\end{pmatrix}O^2 = C^6H^5AzO^2.$$

BASES D'ORIGINE ANIMALE.

On peut extraire de l'économie animale un certain nombre de corps qui jouissent de propriétés basiques; nous donnerons ici leurs formules :

Urée	$C^2H^4Az^2O^2$.
Sucre de gélatine, ou glycocolle	$C^4H^5AzO^4$.
Guanine	$C^{10}H^5Az^5O^2$.
Hypoxanthine	$C^{10}H^4Az^4O^2$.
Sarcine	$C^{10}H^4Az^4O^2$.
Créatinine	$C^8H^7Az^3O^2$.
Sarcosine	$C^6H^7AzO^4$.
Cystine	$C^6H^6AzO^4,S^2$.
Aposépédine	$C^{12}H^{13}AzO^4$.
Cantharidine	$C^{10}H^6O^4$.

Ces bases seront étudiées dans la chimie animale.

BASES PHOSPHORÉES.

Les bases phosphorées, étudiées d'abord par M. P. Thenard, ont été l'objet d'un travail spécial et complet que l'on doit à MM. Cahours et Hofmann; le tableau suivant peut faire saisir l'ensemble de ces recherches :

Série éthylique.

Triéthylphosphine.....	$C^{12}H^{15}Ph$;	Et^3 (1) Ph.
Chlorhydrate de triéthylphosphine.....	$C^{12}H^{15}Ph,HCl$;	Et^3Ph,HCl.
Chloroplatinate de triéthylphosphine...	$C^{12}H^{15}Ph,HCl,PtCl^2$;	$Et^3Ph,HCl,PtCl^2$.
Bioxyde de triéthylphosphine.....	$C^{12}H^{15}PhO^2$;	Et^3Ph,O^2.
Bisulfure de triéthylphosphine.....	$C^{12}H^{15}Ph,S^2$;	Et^3Ph,S^2.
Biséléniure de triéthylphosphine.....	$C^{12}H^{15}Ph,Se^3$;	Et^3Ph,Se^2.
Hydrate d'oxyde de phosphéthylium....	$C^{16}H^{20}PhO,HO$;	Et^4PhO,HO.
Iodure de phosphéthylium.....	$C^{16}H^{20}Ph,I$;	Et^4Ph,I.
Chloroplatinate de phosphéthylium....	$C^{16}H^{20}Ph,Cl,PtCl^2$;	$Et^4,Ph,Cl,PtCl^2$.
Chloraurate de phosphéthylium.....	$C^{16}H^{20}Ph,Cl,AuCl^3$;	$Et^4Ph,Cl,AuCl^3$.
Hydrate d'oxyde de phosphométhyltriéthylium.....	$C^{14}H^{18}PhO,HO$;	(Et^3Me) (2) PhO,HO.
Iodure de phosphométhyltriéthylium...	$C^{14}H^{18}Ph,I$;	$(Et^3Me)Ph,I$.
Chloroplatinate de phosphométhyltriéthylium.....	$C^{14}H^{18}Ph,Cl,PtCl^2$;	$(Et^3Me)Ph,Cl,PtCl^2$.
Hydrate d'oxyde de phosphamyltriéthylium	$C^{22}H^{26}PhO,HO$;	(Et^3Amyl) (3) PhO,HO.
Iodure de phosphamyltriéthylium.....	$C^{22}H^{26}Ph,I$;	$(Et^3Amyl)Ph,I$.
Chloroplatinate de phosphamyltriéthylium.....	$C^{22}H^{26}Ph,Cl,PtCl^2$;	$(Et\ Amyl)Ph,Cl,PtCl^2$.

Série méthylique.

Triméthylphosphine.....	C^6H^9Ph ;	Me^3Ph.
Chlorhydrate de triméthylphosphine....	C^6H^9Ph,HCl;	Me^3Ph,HCl.
Chloroplatinate de triméthylphosphine..	$C^6H^9Ph,HCl,PtCl^2$;	$Me^3Ph,HCl,PtCl^2$.
Bioxyde de triméthylphosphine.....	C^6H^9Ph,O^2 ;	Me^3Ph,O^2
Bisulfure de triméthylphosphine.....	C^6H^9Ph,S^2;	Me^3Ph,S^2.
Biséléniure de triméthylphosphine.....	C^6H^9Ph,Se^2 ;	Me^3Ph,Se^2.
Hydrate d'oxyde de phosphométhylium..	$C^8H^{12}PhO,HO$;	Me^3PhO,HO.
Iodure de phosphométhylium.....	$C^8H^{12}Ph,I$;	Me^4,Ph,I.
Chloroplatinate de phosphométhylium..	$C^8H^{12}Ph,Cl,PtCl^2$;	$Me^4Ph,Cl,PtCl^2$.
Chloraurate de phosphométhylium.....	$C^8H^{12}Ph,Cl,AuCl^3$;	$Me^4Ph,Cl,AuCl^2$.
Hydrate d'oxyde de phosphéthyltriméthylium.....	$C^{10}H^{14}PhO,HO$;	$(Me^3Et)PhO,HO$.

(1) Et = *Éthyle* C^4H^5.
(2) Me = *Méthyle* C^2H^3.
(3) Amyl = *Amyle* $C^{10}H^{11}$.

Iodure de phosphéthyltriméthylium....	$C^{10}H^{14}Ph,I$;	$(Me^3Et)Ph,I$.
Chloroplatinate de phosphéthyltriméthylium	$C^{10}H^{14}Ph,Cl,PtCl^2$;	$(Me^3Et)Ph,Cl,PtCl^2$.
Hydrate d'oxyde de phosphéthyltriméthylium.....	$C^{16}H^{20}PhO,HO$;	$(Me^3Amyl)PhO,HO$.
Iodure de phosphamyltriméthylium....	$C^{16}H^{20}Ph,I$;	$(Me^3Amyl)Ph,I$.
Chloroplatinate de phosphamyltriméthylium	$C^{16}H^{20}Ph,Cl,PtCl^2$;	$(Me^3Amyl)Ph,Cl,PtCl^2$.

TRIÉTHYLPHOSPHINE. $C^{12}H^{15}Ph$.

Propriétés. — La triéthylphosphine se présente sous la forme d'un liquide incolore, transparent, très-mobile et réfléchissant fortement la lumière. Cette substance est plus légère que l'eau. Sa pesanteur spécifique est en effet de 0,812 à la température de 15°,05 ; elle est insoluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son odeur est vive et pénétrante, mais n'a cependant rien de désagréable. Délayée dans beaucoup d'air, l'odeur de la triéthylphosphine présente la plus grande ressemblance avec celle de l'hyacinthe. Le maniement fréquent de cette substance produit des maux de tête et de l'insomnie. Le point d'ébullition de la triéthylphosphine est de 127°,5 centigrades sous la pression de $0^m,744$. La distillation de cette base doit être faite dans un courant d'hydrogène sec, car elle attire l'oxygène avec la plus grande énergie. Il est impossible de verser ce liquide d'un vase dans un autre sans qu'il s'échauffe d'une manière sensible. Le produit de l'oxydation de cette substance devient sensible dans la dernière phase de sa distillation. Quand la majeure partie de la base est distillée, le mercure du thermomètre s'élève subitement, et, avant que la température soit redevenue stationnaire, le col de la cornue se revêt de magnifiques cristaux entrecroisés, qu'on rencontre souvent même jusque dans le récipient. Ces cristaux sont permanents aussi longtemps qu'on les protége contre l'action de l'air humide. Quand on démonte l'appareil, on essaye en vain de recueillir les cristaux, la plus petite quantité d'eau les transformant en une huile pesante, soluble dans ce liquide. Il est impossible d'ouvrir une bouteille contenant la triéthylphosphine, sans en former une petite quantité.

Lorsque cette base phosphorée est placée dans un flacon rempli d'oxygène, il se forme immédiatement des vapeurs, et le liquide développe quelquefois tant de chaleur, qu'il s'enflamme ; le corps brûle alors en produisant des nuages blancs d'acide phosphorique. Un morceau de papier trempé dans la triéthylphosphine, puis immergé dans l'eau, forme une vapeur de base phosphorée qui, mélangée avec l'oxygène, donne un mélange détonant dont l'explosion a lieu au bout de quelques instants. Quand de la triéthylphosphine est versée dans un flacon, chaque goutte s'enflamme avec dégagement de perchlorure de phosphore, d'acide chlorhydrique et dépôt de carbone. La triéthylphosphine s'unit au brôme

et à l'iode avec un tel dégagement de chaleur, qu'il pourrait résulter une inflammation de la masse, si l'on n'avait pas soin de modérer l'action; dans ce cas il se forme des corps cristallins bien définis. Dans son contact avec le cyanogène, la base phosphorée se change en une masse brune résinoïde.

Quand un morceau de soufre est jeté dans un tube contenant de la triéthylphosphine, il se produit assez de chaleur pour liquéfier le corps solide; le soufre flotte alors en globules sur la base phosphorée de la même manière que le sodium sur l'eau, et finit par disparaître. Le liquide ainsi obtenu se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline de *bisulfure de triéthylphosphine*, $C^{12}H^{15}PhS^2$. L'expérience doit être conduite avec prudence, car la vapeur du composé phosphoré qui s'élève durant la réaction produit généralement une explosion avec l'air contenu dans le vase. Le sélénium produit un phénomène analogue, mais l'action est moins énergique; le nouveau composé est du *biséléniure de triéthylphosphine*, $C^{12}H^{15}PhSe^2$. Quoique la triéthylphosphine, dans ses relations avec les autres corps, possède tous les caractères d'une base bien définie, cependant sa réaction n'est pas alcaline. Préparée nouvellement, elle est sans action sur les couleurs végétales; mais, après quelques instants d'exposition à l'air, elle montre une réaction acide de plus en plus marquée; résultat qui tient au produit oxygéné cité plus haut.

La triéthylphosphine s'unit lentement aux acides, mais avec un dégagement considérable de chaleur. Avec des acides concentrés, la température s'élève tellement quelquefois, qu'elle détermine l'inflammation du liquide. La plupart des sels de triéthylphosphine cristallisent, mais ils sont très-solubles et très-déliquescents.

Les deux sels suivants ont été analysés :

Chlorhydrate de triéthylphosphine.... $C^{12}H^{15}Ph,HCl$.
Chloroplatinate de triéthylphosphine.. $C^{12}H^{15}Ph,HCl,PtCl^2$.

PRÉPARATION. — La triéthylphosphine s'obtient en faisant réagir le protochlorure de phosphore sur le zinc éthyle :

$$\underbrace{PhCl^3}_{\text{Protochlorure de phosphore.}} + \underbrace{3(C^4H^5Zn)}_{\text{Zinc éthyle.}} = 3ZnCl + \underbrace{C^{12}H^{15}Ph}_{\text{Triéthylphosphine.}}.$$

La réaction qui se manifeste entre ces deux corps est très-violente et pourrait occasionner de dangereuses explosions, si l'on négligeait les précautions qui vont être indiquées. La méthode qui mérite la préférence est la suivante :

Une cornue tubulée F (*fig.* 84) est fixée à un récipient E qu'on relie à un tube d'un diamètre assez large courbé sous un angle d'environ 130°, et faisant l'office de second récipient. La partie courbée de ce tube, qui renferme du protochlorure de phosphore, est mise en communication avec

un grand cylindre C, plein d'acide carbonique sec fourni par un appareil convenable AB. Dès que l'acide carbonique a remplacé l'air contenu dans les diverses parties de l'appareil, on ouvre un tube de dégagement fixé au réservoir qu'on avait tenu fermé jusqu'alors au moyen d'un tube de caoutchouc, pour laisser échapper l'acide carbonique dont on maintient le dégagement pendant toute la durée de l'opération. On établit alors la communication entre la tubulure de la cornue et le digesteur de cuivre dans lequel on a produit l'éthylure de zinc. Aussitôt que la cornue

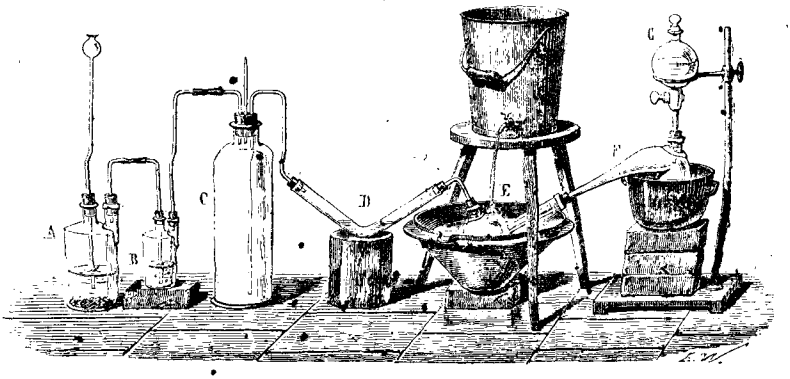


Fig. 84.

est remplie jusqu'au tiers de sa capacité de la solution éthérée du zinc-éthyle, on fixe à la même tubulure un petit appareil d'écoulement qui consiste en une boule tubulée G, se terminant par un tube muni d'un robinet de verre. Cet appareil contient du protochlorure de phosphore. En ajustant d'une manière appropriée le robinet et en ouvrant ou fermant le bouchon du globe de verre, on peut laisser entrer avec la plus grande exactitude la quantité de liquide nécessaire.

Bien que l'expérience soit conduite aussi lentement que possible, et qu'on refroidisse le récipient par des affusions d'eau, ou mieux par la glace, cette réaction est si violente, que tout l'éther et une grande partie de l'éthylure de zinc passent dans le récipient. Par l'ébullition énergique qui se reproduit périodiquement, une portion de la vapeur est chassée jusque dans le tube D; il en résulterait dès lors une perte considérable d'éthylure de zinc sans la précaution qu'on a de remplir ce tube avec du protochlorure de phosphore, qui absorbe avidement chaque particule de ce composé.

La colonne liquide montant et descendant dans le tube d'une manière plus ou moins rapide, régularise la marche de l'appareil si parfaitement, que l'opération, qui demande plusieurs heures lorsqu'on travaille avec des quantités un peu considérables, une fois commencée, continue d'elle-même. Quelquefois l'absorption est tellement violente, que le protochlorure de phosphore contenu dans le tube est aspiré jusque dans le récipient; mais, même dans ce cas, il n'y a lieu de redouter aucune

perte, puisque ce tube est en communication avec le réservoir contenant de l'acide carbonique.

Les premières gouttes de protochlorure de phosphore qui tombent dans la solution font entendre un sifflement comparable à celui que produit l'eau qu'on met en contact avec un fer rouge. La réaction devient de moins en moins violente, et l'opération se trouve entièrement terminée dès que l'élévation de température n'est plus sensible. On trouve alors dans la cornue E, dans le récipient F, dans le tube D, et même quelquefois dans le réservoir d'acide carbonique, deux couches liquides : l'une épaisse, pesante, de couleur paille; l'autre transparente, incolore, mobile, nageant sur la précédente.

Le liquide pesant, combinaison de la base phosphorée avec le chlorure de zinc, se solidifie presque en entier par le refroidissement. La couche légère est un mélange d'éther avec un excès de protochlorure de phosphore ; on peut la séparer facilement de la matière visqueuse, après avoir démonté l'appareil, et s'en servir avec avantage dans une seconde opération au lieu de protochlorure de phosphore pur. Pour séparer la base phosphorée de sa combinaison avec le chlorure de zinc, il suffit d'une simple distillation avec de la potasse caustique. Afin d'empêcher la destruction de la cornue à laquelle le composé de zinc adhère très-fortement, et la perte d'une matière aussi précieuse, il faut opérer de la manière suivante. On place l'hydrate de potasse sur la masse solide attachée au fond de la cornue, et on laisse tomber de l'eau goutte à goutte dans l'appareil au moyen du globe d'écoulement G. La chaleur développée pendant cette réaction est suffisante pour volatiliser la base avec la vapeur d'eau, qu'il est facile de condenser à la manière ordinaire. La base qui surnage le liquide distillé peut en être séparée facilement à l'aide d'une pipette; on la fait digérer ensuite sur des fragments d'hydrate de potasse, puis on la rectifie dans un courant d'hydrogène sec.

HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHÉTHYLIUM, $C^{16}H^{20}PhO,HO$.

L'hydrate d'oxyde de phosphéthylium est excessivement déliquescent; sa dissolution est inodore, possède un goût amer, une réaction très-alcaline et absorbe l'acide carbonique avec avidité. Cette base se comporte avec les autres substances de la même manière que l'oxyde de tétréthylammonium.

L'oxyde de phosphéthylium produit des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique. Tous ces composés sont déliquescents, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Le chlorhydrate de phosphéthylium donne avec les chlorures d'or et de platine des précipités presque insolubles. L'hydrate d'oxyde de phosphéthylium s'obtient en décomposant l'iodure de phosphéthylium par l'oxyde d'argent. En faisant réagir du chlorure d'or sur une dissolution d'oxyde de

tétréthylammonium, on parvient à remplacer un équivalent d'éthyle par un équivalent de métal. M. Hofmann a obtenu de cette manière le *chlorure d'aurophosphéthylium*, $AuC^{12}H^{15}Ph,Cl$.

L'*iodure de phosphéthylium* est produit en mélangeant de la triéthylphosphine avec l'iodure d'éthyle :

$$\underbrace{C^{12}H^{15}Ph}_{\text{Triéthylphosphine.}} + \underbrace{C^{4}H^{5},I}_{\substack{\text{Iodure}\\ \text{d'éthyle.}}} = \underbrace{C^{16}H^{20}Ph,I}_{\substack{\text{Iodure}\\ \text{de phosphéthylium.}}}.$$

La réaction est très-énergique : le liquide bout avec une grande violence et se solidifie en une masse cristalline blanche. Le nouveau composé est extrêmement soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, et pas du tout dans l'éther.

En soumettant à la distillation de l'oxyde de phosphéthylium fraîchement préparé, il ne passe en premier lieu que de l'eau ; mais, aussitôt que la solution a atteint un certain degré de concentration, il se produit une effervescence subite avec dégagement d'un gaz inflammable qui peut être recueilli sur l'eau. Ce gaz contient du carbone et de l'hydrogène, mais pas de phosphore. Le dégagement de gaz cesse bien avant que le liquide contenu dans la cornue soit distillé. Dès que le dégagement de gaz cesse de se manifester, la distillation s'arrête presque subitement et ne reprend qu'à une température supérieure à 100°. Un liquide visqueux, presque inodore, distille en même temps que la température s'élève graduellement et se fixe à 240°. Le produit distillé se solidifie généralement dans le col de la cornue en une masse cristalline radiée. Ce corps est extrêmement déliquescent ; un cristal exposé à l'air pendant quelques secondes se liquéfie entièrement. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool ; il l'est beaucoup moins dans l'éther. La solution aqueuse est précipitée par la potasse ; ce composé se sépare alors en gouttelettes huileuses incolores, qui restent liquides même après une concentration considérable, et qui se redissolvent rapidement quand on étend la solution potassique avec de l'eau ; les acides la dissolvent également avec facilité. L'étude de cette substance prouve son identité avec le produit de l'oxydation de la triéthylphosphine. Ce même corps s'obtient aussi en faisant bouillir la triéthylphosphine avec de l'acide azotique. De nombreuses expériences montrent que cette substance est un *bioxyde de triéthylphosphine*, $C^{12}H^{15}PhO^{2}$.

La formation d'un tel oxyde par la distillation de l'oxyde de phosphéthylium est facile à comprendre, en admettant que l'hydrogène carboné, dégagé simultanément, constitue de l'hydrure d'éthyle, hypothèse qui s'accorde avec les caractères généraux que ce gaz possède :

$$\underbrace{C^{16}H^{20}PhO,HO}_{\substack{\text{Hydrate d'oxyde}\\ \text{de phosphéthylium.}}} = \underbrace{C^{12}H^{15}PhO^{2}}_{\substack{\text{Bioxyde}\\ \text{de triéthylphosphine.}}} + \underbrace{C^{4}H^{5},H}_{\substack{\text{Hydrure}\\ \text{d'éthyle.}}}.$$

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique convertissent le bioxyde de triéthylphosphine en *bichlorure, bibromure* et *biodure de triéthylphosphine*. Ces nouveaux composés se présentent sous la forme de liquides qui finissent par se solidifier à l'aide d'une longue dessiccation; les cristaux fondent à 100°, et commencent à se volatiliser à cette température, quoique le point d'ébullition soit très-élevé.

HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHOMÉTHYLTRIÉTHYLIUM. $C^{14}H^{18}PhO,HO$.

L'hydrate d'oxyde de phosphométhyltriéthylium s'obtient en soumettant à l'ébullition, avec de l'oxyde d'argent, une dissolution d'*iodure de phosphométhyltriéthylium*, qui résulte de la réaction de l'iodure de méthyle sur la triéthylphosphine. La dissolution de ce nouveau composé est fortement alcaline; traitée par l'acide chlorhydrique et mélangée avec du bichlorure de platine, elle donne un sel jaune orangé, qui cristallise en octaèdres bien définis, dans lesquels prédominent les faces du cube. Ce sel, insoluble dans l'alcool et l'éther, peut être recristallisé dans l'eau bouillante sans éprouver de décomposition. L'analyse assigne à ce sel la formule :

$$C^{14}H^{18}Ph,Cl;PtCl^2.$$

HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHAMYLTRIÉTHYLIUM. $C^{22}H^{26}PhO,HO$.

Cet oxyde jouit des propriétés caractéristiques des composés de cette classe. On l'obtient en traitant par l'oxyde d'argent une dissolution d'*iodure de phosphamyltriéthylium*, qui est produit en mélangeant des solutions éthérées de triéthylphosphine et d'iodure d'amyle.

Le chlorure de phosphamyltriéthylium forme avec le bichlorure de platine un sel qui cristallise en prismes terminés par des plans droits; ce sel, insoluble dans l'alcool et l'éther, se dissout assez facilement dans l'eau. Sa composition est représentée par la formule :

$$C^{22}H^{26}Ph,Cl,PtCl^2.$$

L'oxyde de phosphamyltriéthylium, soumis à l'action de la chaleur, est dédoublé en un gaz inflammable et en un liquide dont le point d'ébullition se fixe à 280° environ, et qui, selon toute probabilité, correspond au bi-oxyde de triéthylphosphine.

TRIMÉTHYLPHOSPHINE. C^6H^9Ph.

Propriétés. — La triméthylphosphine est un liquide transparent, incolore, très-mobile et d'une odeur *sui generis*. Sa pesanteur spécifique est plus forte que celle de l'eau, dans laquelle elle est insoluble; le point d'ébullition de ce liquide est entre 40° et 42°.

(M. P. Thenard.)

La triméthylphosphine absorbe l'oxygène avec plus d'avidité que la triéthylphosphine. Au contact de l'air, cet alcali émet des fumées blanches et quelquefois s'enflamme. En distillant la base méthylique, le col de la cornue se recouvre, dans la dernière phase de l'opération, d'une assez grande quantité de cristaux entrecroisés, parfaitement semblables à ceux qu'on obtient dans la base éthylique. Ces cristaux peuvent être facilement obtenus en grande quantité, en exposant la base méthylique à un courant d'air atmosphérique sec. Ces cristaux ne sont autre chose que du *bioxyde de triméthylphosphine*, $C^6H^9PhO^2$.

Le chlore, le brôme, l'iode, le soufre, le sélénium et les acides agissent de la même manière sur la triméthylphosphine que sur la triéthylphosphine.

Préparation. — La triméthylphosphine se prépare à l'aide du procédé qui a été décrit pour la préparation de la base éthylique. Le méthylure de zinc et le protochlorure de phosphore fournissent par leur réaction une combinaison de chlorure de zinc et de triméthylphosphine, d'où l'on peut extraire la base par l'action de la potasse. Toutes les précautions indiquées pour la préparation de la triéthylphosphine sont encore plus nécessaires pour opérer la double décomposition du méthylure de zinc et du protochlorure de phosphore. La réaction est si violente qu'elle ne peut être comparée qu'à celle qui se manifeste entre la baryte caustique et l'acide sulfurique anhydre. En chassant la triméthylphosphine du composé zincique au moyen de la potasse, il est absolument nécessaire de refroidir le récipient par la glace, en raison de la volatilité de cet alcali qui est bien supérieure à celle de la base éthylique. La distillation doit être effectuée dans un courant de gaz hydrogène qu'on fait arriver lentement dans l'appareil ; autrement, quelle que soit la perfection avec laquelle on refroidit, une quantité considérable du corps serait entraînée par le gaz, et l'opérateur se trouverait fortement incommodé par l'odeur presque intolérable de la triméthylphosphine.

HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHOMÉTHYLIUM. $C^8H^{12}PhO,HO$.

Ce nouvel oxyde s'obtient en traitant par l'oxyde d'argent une dissolution d'*iodure de phosphométhylium* préparé en faisant réagir de l'iodure de méthyle sur une dissolution éthérée de triméthylphosphine. La dissolution d'oxyde de phosphométhylium est très-caustique. Cet oxyde, dissous dans l'acide chlorhydrique et mélangé avec du bichlorure de platine, donne un sel insoluble dans l'alcool et l'éther ; l'eau bouillante le dissout ; par le refroidissement, il cristallise en beaux octaèdres. Il est représenté par la formule $C^8H^{12}Ph,Cl,PtCl^2$.

Soumis à l'action de la chaleur, il se comporte comme l'oxyde de

phosphéthylium. Il se dégage du bi-oxyde de triméthylphosphine et du gaz des marais, ou hydrure de méthyle.

L'équation suivante explique cette réaction :

$$\underbrace{C^8H^{12}PhO,HO}_{\text{Oxyde de phosphométhylium.}} = \underbrace{C^6H^9PhO^2}_{\text{Bioxyde de triméthylphosphine.}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Hydrure de méthyle.}}.$$

HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHÉTHYLTRIMÉTHYLIUM. $C^{10}H^{14}PhO,HO$.

Ce composé s'obtient sous la forme d'une dissolution caustique, en traitant par l'oxyde d'argent une dissolution aqueuse d'*iodure de phosphéthyltriméthylium*, qui est produit instantanément par l'action de l'iodure d'éthyle sur une solution éthérée de la base méthylique. Cet oxyde forme avec l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine un sel jaune insoluble dans l'alcool et l'éther, mais se déposant d'une dissolution aqueuse bouillante en octaèdres magnifiques qui ont pour formule :

$$C^{10}H^{14}Ph,Cl,PtCl^2.$$

HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHAMYLTRIMÉTHYLIUM. $C^{16}H^{20}PhO,HO$.

Cet oxyde s'obtient comme les précédents, en décomposant l'iodure par l'oxyde d'argent.

Le *chloroplatinate de phosphamyltriméthylium*, $C^{16}H^{20}Ph,Cl,PtCl^2$, est un sel très-soluble qui se sépare d'une solution aqueuse bouillante sous forme d'aiguilles nettement cristallisées. L'*iodure de phosphamyltriméthylium* se prépare en mélangeant de l'iodure d'amyle à de la triméthylphosphine. Il est d'une solubilité telle, que, lorsque le mélange contient des traces d'eau, il se sépare sous forme de sirop qui ne se solidifie que graduellement.

Les composés basiques dérivant par substitution de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène antimonié, seront décrits dans le *cinquième volume*, où ils trouveront naturellement leur place à côté des radicaux alcooliques.

CORPS NEUTRES.

TISSUS DES VÉGÉTAUX.

LIGNEUX.

On a considéré pendant longtemps le tissu fibreux du bois, dépouillé par l'action des dissolvants des petites quantités de matières étrangères qu'il contient, comme étant un principe immédiat pur ; mais M. Payen a démontré que la substance qui était envisagée comme du ligneux pur est un mélange de différents corps, et qu'elle résulte de la juxtaposition de cellules allongées, tapissées à leur intérieur par une matière dure et amorphe qui se trouve en couches plus ou moins irrégulières.

On peut donc dire que chaque cellule du bois est formée principalement d'une substance extérieure à laquelle M. Payen donne le nom de *cellulose*, et d'une *matière incrustante* dont la composition paraît être assez complexe. On trouve en outre dans les cellules une matière azotée qui est souvent assez abondante et qui paraît précéder la formation des cellules dans le cambium.

CELLULOSE. $C^{12}H^{10}O^{10}$.

C^{12}	900,00	.....	44,44
H^{10}	125,00	.....	6,17
O^{10}	1000,00	.....	49,39
	2025,00		100,00

La cellulose est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, les huiles fixes et volatiles. Sa densité est 1,525. L'eau la désagrége assez facilement, lorsque son organisation n'est pas très-avancée. L'acide sulfurique la dissout sans la colorer et la convertit en dex-

trine, puis en glucose. Cette expérience s'exécute de la manière suivante : On fait réagir 140 parties d'acide sulfurique sur 100 parties de charpie. Le mélange forme un magma gommeux ; on le sature par la craie, on filtre, et l'on trouve dans la liqueur de la dextrine et du glucose.

(BRACONNOT.)

On admet que, sous l'influence des acides, la cellulose se change d'abord en amidon ; en effet, la cellulose traitée par de l'acide sulfurique étendu acquiert la propriété de se colorer en bleu par l'iode.

(M. PAYEN.)

Du reste, la cellulose que l'on trouve à l'état rudimentaire dans certaines plantes cryptogames prend une couleur d'un beau bleu sous l'influence de l'iode, ce qui n'a pas lieu quand la cellulose est fortement agrégée.

Il se forme en outre, dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur la cellulose, un acide double nommé *acide sulfolignique*.

(BRACONNOT.)

Il est probable que la production de l'acide sulfolignique précède la formation du glucose. On a effectivement remarqué que l'acide sulfurique et le glucose se combinent entre eux, et donnent naissance à un acide double, l'*acide sulfoglucique*, qui est absolument semblable à l'acide sulfolignique et qui se dédouble très facilement en acide sulfurique et en glucose.

La cellulose, plongée dans l'acide azotique fumant, se combine avec l'acide sans changer de forme, et constitue un corps très inflammable qui sera décrit plus loin sous le nom de *pyroxyline* ou *fulmi-coton*.

On voit que toutes ces réactions tendent à rapprocher la cellulose de l'amidon, et semblent démontrer que ces deux corps sont des modifications isomériques de la même substance. Du reste, en observant la cellulose dans les différents états naturels, on reconnaît qu'elle offre des degrés de cohésion très différents, depuis les fibres résistantes des plantes ligneuses et textiles jusqu'aux membranes friables qui forment le tissu des cryptogames ; la cellulose se rapproche alors beaucoup de la substance amylacée.

Les acides affaiblis agissent à la longue sur la cellulose, la colorent en brun et la rendent friable : c'est ainsi qu'une pâte à papier qui n'a pas été complétement débarrassée d'acide par les lavages, donne un papier qui est sans consistance et qui se colore en jaune à l'air.

Les dissolutions alcalines étendues n'exercent pas sensiblement d'action sur la cellulose ; il en est de même du chlore. C'est sur ces propriétés que sont fondées les opérations du blanchiment des tissus de chanvre, de lin et de coton.

Cependant le chlore ou les alcalis employés en excès finissent par désagréger la cellulose et la détruire complétement ; l'hypochlorite de chaux donne les mêmes résultats.

La cellulose faiblement agrégée, comme dans le parenchyme des

jeunes feuilles, les lichens, les périspermes de certains fruits, peut servir d'aliment comme la matière amylacée. Sous la forme de tubes longs, plus ou moins épais et fortement agrégés, elle constitue les filaments de diverses plantes textiles, du lin, du chanvre, du coton, de l'agave, du *Phormium tenax*, du bananier, de l'*Urtica nivea*, qui servent à la fabrication des fils, des cordes, des tissus, des papiers, du carton.

La cellulose constitue en grande partie le vieux linge, la charpie, le papier et la moelle de sureau. Le papier à filtre de Suède, dit *papier de Berzelius*, est de la cellulose presque pure.

Pour l'obtenir dans un état de pureté absolue, il suffit de traiter successivement ces différents corps par l'eau, l'alcool, l'éther, par des acides faibles et des alcalis étendus; on peut encore préparer la cellulose avec du coton commun, ou bien avec la moelle de l'*yschœnomene palydosa*, qui fournit le papier de riz.

Les spongioles des radicelles des jeunes plantes donnent aussi facilement de la cellulose pure; mais la purification de la cellulose présente de grandes difficultés, lorsque les tissus organiques qui la contiennent sont fortement organisés, comme les tissus des feuilles. La cellulose contenue dans le ligneux se retrouve en grande partie dans les excréments des ruminants; la cellulose n'est pas digérée, tandis que les autres parties du ligneux sont complétement absorbées.

Le dépôt mucilagineux qu'on observe quelquefois dans les dissolutions de sucre contenant de l'acide carbonique est principalement formé par une matière insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides et les alcalis, qui présente la composition et les propriétés de la cellulose. Cette matière n'offre aucune des réactions des gommes, des sucres et de l'amidon. Elle donne de l'acide oxalique lorsqu'on la traite par l'acide azotique.

(M. Tilley.)

MATIÈRE INCRUSTANTE.

La matière incrustante prédomine dans les bois durs; elle est abondante dans les noyaux de fruits: c'est elle qui forme les concrétions pierreuses de certaines poires. Elle est déposée en couches plus ou moins épaisses et irrégulières dans les cellules allongées des tissus ligneux. Elle est plus abondante dans le *cœur* que dans l'*aubier*. Elle est souvent colorée en jaune ou en brun; on la trouve en plus grande quantité dans les bois lourds et durs que dans les bois blancs et légers.

On peut extraire la matière incrustante du bois en broyant celui-ci pendant un certain temps dans un mortier. La matière incrustante, qui est friable, est séparée par un tamisage; on la purifie ensuite par l'alcool. La matière incrustante diffère par sa composition de la cellulose. Elle contient plus d'hydrogène que la cellulose, et sa composition ne peut pas être représentée par du carbone et de l'eau. La matière incrustante, contenant un excès de carbone et d'hydrogène par rapport à l'oxygène,

donne plus de chaleur par la combustion que la cellulose ; aussi les bois durs, qui sont riches en matière incrustante, ont un pouvoir calorifique notablement plus élevé que les bois tendres.

La composition des bois varie donc avec les proportions de cellulose et de matière incrustante qu'ils contiennent.

La matière incrustante se colore en noir par l'acide sulfurique, et se dissout dans l'eau de chlore. Ces deux propriétés permettent de la distinguer de la cellulose : ainsi la partie du bois qui noircit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré n'est pas la cellulose, mais bien la matière incrustante.

M. Payen n'a pas trouvé la même composition élémentaire à la substance incrustante extraite des différents bois : il y a reconnu quatre principes immédiats qu'il a désignés par les noms de *lignose*, *lignone*, *lignin* et *ligniréose*.

1° *Lignose*, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'ammoniaque ; soluble dans la potasse et la soude.

2° *Lignone*, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; soluble dans l'ammoniaque, la potasse et la soude.

3° *Lignin*, insoluble dans l'eau et l'éther; soluble dans l'alcool, la potasse, la soude et l'ammoniaque.

4° *Ligniréose*, insoluble dans l'eau; soluble dans l'alcool, l'éther, la potasse, la soude et l'ammoniaque.

A poids égal, la quantité d'acide acétique produit par la distillation d'un bois augmente avec la quantité de matière incrustante qu'il contient. (M. PAYEN.)

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES TISSUS DES VÉGÉTAUX.

Nous venons de reproduire textuellement l'article qui, dans notre dernière édition, résumait les travaux connus à cette époque sur les tissus organiques.

Depuis cette dernière publication, l'un de nous s'est livré à une série de recherches sur la composition chimique des tissus des végétaux. (FREMY.)

Tous les détails que nous allons donner sur les caractères chimiques des tissus et des organes des végétaux sont extraits d'un travail qui a eu pour résultat la découverte de plusieurs principes immédiats et une interprétation nouvelle de la constitution chimique des organes des végétaux.

Au lieu de considérer les tissus des végétaux comme formés essentiellement par un seul principe immédiat, la cellulose, dont les propriétés varieraient avec l'état d'agrégation de la matière organique et l'incrustation de cette substance par des corps étrangers, on établit, dans les nouvelles recherches que nous allons exposer, que chaque tissu présente une composition chimique et des propriétés spéciales qui dépen-

dent en quelque sorte du rôle physiologique qu'il est appelé à jouer dans la végétation.

La composition des tissus des végétaux n'est donc pas aussi simple qu'on le pensait jusqu'à présent; l'analyse immédiate peut en retirer plusieurs substances distinctes les unes des autres.

En assignant à chaque tissu une composition chimique spéciale, on établit ainsi une analogie remarquable entre la constitution des organes végétaux et celle des tissus provenant des animaux.

Dans l'organisation végétale ou animale, les différences qui séparent entre eux des principes immédiats souvent isomériques ne sont jamais bien considérables; elles sont de l'ordre de celles qui éloignent la fibrine de l'albumine et de la caséine, la gélatine de la chondrine, etc.

Cependant on s'exposerait à méconnaître une des parties les plus intéressantes de la chimie appliquée à la physiologie, si l'on confondait sous les mêmes dénominations des substances qui peuvent être isomériques, mais qui présentent entre elles, au point de vue chimique, des différences marquées.

Tout en évitant les complications inutiles de la nomenclature chimique, il faut se résoudre à accepter des noms nouveaux et des dédoublements d'espèces, qui sont des conséquences naturelles des progrès de la science, lors même qu'elles détruisent une simplicité de composition que l'imperfection des méthodes analytiques avait fait seule admettre.

Tels sont les principes qui ont servi de base aux nouvelles recherches que nous allons analyser : en examinant chaque organe et chaque tissu végétal en particulier, on s'est donc proposé de déterminer la nature et la composition des principes immédiats organiques qui les constituent essentiellement; on a eu le soin également de rechercher si les matières inorganiques que contient un tissu se trouvent en combinaison ou en simple mélange avec la substance organique, et modifient d'une manière plus ou moins profonde ses propriétés caractéristiques.

Les travaux que nous allons faire connaître ne détruisent en rien l'importance de ceux que l'on doit à M. Payen. Il ne faut pas oublier que c'est ce chimiste qui le premier a démontré que le ligneux n'était pas un principe immédiat pur, et qu'on pouvait retirer la cellulose de presque tous les tissus des végétaux.

Nos études sur les organes et les tissus des végétaux comprendront les chapitres suivants :

1° Caractères chimiques des principes immédiats qui composent les tissus des végétaux, tels que les corps cellulosiques et épiangiotiques, la pectose, la cutose, la subérine, la fungine, etc.

2° Organes élémentaires des végétaux envisagés au point de vue anatomique et chimique : cellules, fibres, vaisseaux, etc.

3° Différentes parties des végétaux considérées au point de vue anatomique et chimique : tiges, racines, feuilles, fruits, etc.

4° Caractères chimiques des principales sécrétions végétales, telles que le latex, les matières colorantes des feuilles et des fleurs, les gommes, etc.

I. — PRINCIPES IMMÉDIATS QUI COMPOSENT LES TISSUS DES VÉGÉTAUX.

Les corps qui forment le squelette des végétaux, étant tous insolubles dans les dissolvants neutres, présentent les plus grandes difficultés dans leur étude chimique, leur purification et l'examen de leurs propriétés différentielles.

Toutefois l'emploi judicieux de quelques réactifs, tels que la potasse, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, les hypochlorites alcalins, le réactif ammoniaco-cuivrique (1), permet d'effectuer une analyse immédiate aussi complexe que celle d'une tige.

Lorsqu'on fait agir ces différents réactifs sur les tissus qui composent les organes élémentaires des végétaux, on observe des résultats différents qui sont indiqués dans le tableau placé page 749.

(1) Le réactif ammoniaco-cuivrique, qui rend de si grands services dans les recherches de chimie végétale, a été découvert en 1858 par M. Schweitzer, qui l'obtint d'abord en faisant dissoudre de l'hyposulfate de cuivre basique [$(CuO)^4,S^2O^5$] dans l'ammoniaque.

M. Péligot a indiqué pour sa préparation un procédé très-simple qui donne un produit beaucoup plus énergique, et qui consiste à faire passer pendant quelque temps de l'air complétement dépouillé d'acide carbonique sur de la tournure de cuivre recouverte d'ammoniaque concentrée.

NOMS DES ORGANES ÉLÉMENTAIRES soumis à l'action des réactifs.	ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ FROID.	ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.	ACIDE AZOTIQUE.	RÉACTIF AMMONIACO-CUIVRIQUE.	POTASSE.	HYPOCHLORITES.	NOMS DES PRINCIPES immédiats qui constituent les organes élémentaires.
Cellules épidermiques.	Dissolution ; coloration de la liqueur.	Insolubles même dans l'acide bouillant ; attaquées lentement par une longue ébullition.	Insolubles.	Ne se dissolvent qu'après l'action des acides ; laissent un résidu très-notable.	Insolubles.	Insolubles.	Dermose.
Cellules subéreuses	Dissolution incomplète.	Insolubles.	Dissolution incomplète.	Sans action.	Solubles.	Solubles.	Subérine.
Cellules corticales.	Dissolution.	Insolubles.	Insolubles.	Ne se dissolvent qu'après l'action des acides.	Insolubles.	Insolubles.	Xylose.
Cellules des rayons médullaires. . .	Dissolution, avec résidu abondant de membrane externe.	Dissolution ; action très-lente ; résidu abondant.	Agissant sur la membrane externe.	Ne se dissolvent qu'après l'action des acides ; résidu de membrane externe.	Insolubles.	Insolubles.	Médullose et exomédullose.
Cellules de la moelle.	Dissolution rapide et complète.	Dissolution complète ; action assez rapide.	Peu solubles.	Ne se dissolvent qu'après l'action des acides ; mais alors dissolution complète.	Insolubles.	Insolubles.	Paraxylose.
Tissu cellulaire des racines. . . .	Dissolution rapide et complète.	Dissolution lente.	Peu soluble.	Immédiatement solubles ; laissant un résidu de pectate de cuivre.	N'agissant que sur la pectose.	Action sur la pectose.	Xylose.
Parenchyme utriculaire des feuilles.	Dissolution.	Dissolution lente.	Peu soluble.	Ne se dissolvant qu'après l'action des acides.	Insolubles.	Insolubles.	Xylose.
Parenchyme utriculaire des fruits. .	Dissolution.	Dissolution rapide.	Peu soluble.	Immédiatement soluble ; laissant un résidu de pectate de cuivre.	N'agissant que sur la pectose.	Action sur la pectose.	Xylose.
Fibres corticales	Dissolution.	Dissolution ; action lente.	Peu solubles.	Dissolution immédiate.	Insoluble.	Insoluble.	Xylose.
Fibres ligneuses.	Dissolution incomplète ; résidu de la membrane externe.	Action peu sensible.	Dissolution de la membrane externe ; résidu de fibrose.	Sans action ; les acides rendent la fibrose attaquable très-lentement.	Action très-lente sur la membrane externe	Action rapide sur la membrane externe.	Fibrose et exofibrose.
Vaisseaux.	Sans action immédiate.	Pas d'action.	Très-solubles.	Pas d'action.	Insolubles.	Solubles.	Vasculose.
Tissu utriculaire des champignons. .	Action lente ; mais à la longue, dissolution complète, coloration de la liqueur en rose.	Soluble.	Très-soluble.	Pas d'action.	Action lente.	Se dissolvant lentement.	Fungine.

D'après les expériences résumées dans ce tableau, il paraît impossible d'admettre que les organes élémentaires des végétaux soient formés par un même principe immédiat différemment agrégé ou incrusté de matières minérales diverses.

Les corps qui constituent ces organes appartiennent à des espèces chimiques distinctes les unes des autres; nous en donnerons la nomenclature et les propriétés caractéristiques.

CORPS CELLULOSIQUES.

Nous donnons le nom de *corps cellulosiques* à un ensemble de principes immédiats qui se trouvent dans presque tous les organes élémentaires des végétaux, quelquefois à l'état de pureté, et plus souvent à l'état d'association avec d'autres substances organiques ou minérales.

Les corps cellulosiques constituent les membranes utriculaires, les fibres, les poils, etc. Tous les corps cellulosiques avaient été jusqu'à présent confondus entre eux et étudiés sous le nom de *cellulose*. Ils sont liés entre eux par des caractères spécifiques du même ordre que ceux qui rapprochent les gommes, les sucres, les matières amylacées, les corps albumineux, etc.

Ils paraissent isomériques et sont ramenés au même état par l'action des réactifs.

La formule générale de ces corps est $C^{12}H^{10}O^{10}$.

On distingue dans ce groupe :

1° La *xylose*, qui se trouve dans le coton, dans les fibres corticales, dans le tissu utriculaire des racines, des feuilles, des fleurs et des fruits. Ce principe immédiat est caractérisé par sa solubilité immédiate dans le réactif cuivrique, par sa solubilité à froid et sans coloration dans l'acide sulfurique concentré, par sa solubilité à chaud dans l'acide chlorhydrique, par son insolubilité dans la potasse, dans l'acide azotique légèrement étendu, dans les hypochlorites.

2° La *paraxylose*, qui constitue certains tissus utriculaires, tels que celui de la moelle, qui est insoluble dans le réactif cuivrique, mais qui se transforme en xylose sous de faibles influences.

3° La *fibrose*, qui existe dans les fibres du bois et que les réactifs ne modifient qu'avec une grande lenteur.

4° La *médullose*, qui forme les cellules des rayons médullaires et qui présente une grande analogie avec la fibrose; elle est plus altérable qu'elle par l'action des alcalis, de l'acide azotique ou des hypochlorites alcalins.

5° La *dermose*, qui constitue les cellules épidermiques; les réactifs la modifient plus difficilement encore que la fibrose.

Nous ne signalons ici que cinq substances cellulosiques, mais ces corps sont beaucoup plus nombreux; seulement l'insuffisance des réactifs empêche jusqu'à présent de spécifier tous les corps cellulosiques qui se trouvent dans les végétaux.

Les corps cellulosiques présentent des propriétés spécifiques qui ne permettent pas de les confondre avec d'autres principes immédiats ; ils se reconnaissent aux caractères suivants :

1° Ils sont insolubles dans l'eau froide et ne se gonflent pas dans l'eau bouillante à la manière des substances amylacées.

2° Ils sont solubles dans le réactif ammoniaco-cuivrique ; cette action s'exerce quelquefois immédiatement ; dans d'autres cas, les composés cellulosiques ne deviennent solubles dans ce réactif qu'après avoir éprouvé l'influence de la chaleur, celle de l'eau bouillante, ou l'action des réactifs énergiques.

3° La potasse, qui gonfle si facilement les corps amylacés, n'agit pas sur les composés cellulosiques ou du moins ne les dissout que lorsqu'elle représente presque de l'hydrate en fusion.

4° Les corps cellulosiques ne sont attaqués que très lentement par les hypochlorites.

5° L'acide azotique monohydraté qui réagit si rapidement sur les corps cellulosiques pour former la pyroxyline, n'exerce pas d'action sensible sur eux lorsqu'il est faiblement étendu.

6° L'acide chlorhydrique agit différemment sur les composés cellulosiques : quelquefois il les dissout immédiatement, dans d'autres cas il n'exerce sur eux qu'une action lente et incomplète.

7° Les modifications que les corps cellulosiques éprouvent sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, sont encore peu connues : elles constituent cependant un des caractères les plus saillants des corps cellulosiques.

Lorsqu'un corps cellulosique est soumis à l'action de l'acide sulfurique employé en excès, et que l'on ne peut éviter l'élévation de température, la matière organique se transforme immédiatement en dextrine et en glucose.

Mais quand on désagrége peu à peu une substance cellulosique par de l'acide sulfurique employé goutte à goutte, on réalise une combinaison double d'acide sulfurique et de corps cellulosique.

Cette combinaison est décomposable par l'eau en formant des composés intermédiaires très-peu stables, qui ont pu cependant être caractérisés.

Le corps qui se précipite en premier lieu présente tous les caractères d'un acide ; il est soluble dans les alcalis, il retient encore les éléments de l'acide sulfurique ; il est d'une telle instabilité, que l'eau froide le décompose et le transforme en une substance gélatineuse neutre et insoluble dans l'eau, qui peut, à la manière de l'amidon, se colorer en bleu par l'action de l'iode.

Ce caractère est bien connu de tous les chimistes, on pensait même qu'il suffisait pour démontrer la transformation de la cellulose en amidon.

Cette interprétation n'est pas exacte, car en examinant comparativement la combinaison iodée précédente et l'iodure d'amidon, on reconnaît

immédiatement que ces deux corps diffèrent entre eux par des caractères que l'on ne peut pas négliger : ainsi l'iodure d'amidon présente, comme on le sait, une certaine fixité dans l'eau froide, tandis que la combinaison cellulosique est immédiatement décomposée par les lavages à froid.

Tels sont les caractères spécifiques des corps cellulosiques : on voit que ces composés forment évidemment un groupe bien net de principes immédiats organiques.

Nous venons de faire connaître les caractères spécifiques des corps cellulosiques : leurs propriétés distinctives sont plus difficiles à constater, cependant elles ne peuvent échapper à une étude attentive.

La *xylose* est de tous les corps cellulosiques celui qui est le plus facilement attaqué par les réactifs ; l'action dissolvante que le réactif ammoniaco-cuivrique exerce immédiatement sur la xylose nous paraît suffisante pour caractériser ce composé cellulosique.

La *paraxylose* est aussi facile à caractériser que la xylose. Le réactif ammoniaco-cuivrique ne la dissout pas ; mais, lorsqu'on la soumet à l'action des acides, des alcalis et même à l'influence de l'eau bouillante ou à celle de la chaleur sèche, elle devient immédiatement soluble dans le réactif cuivrique.

La *fibrose* résiste aux réactifs qui désagrégent ou dissolvent la xylose et la paraxylose : elle n'est attaquée par le réactif ammoniaco-cuivrique que lorsqu'elle a été modifiée d'une manière profonde par les agents énergiques. Les dissolutions alcalines qui dissolvent la xylose, la paraxylose et même la médullose, sont sans action sur la fibrose.

La *médullose* présente de grands rapports avec la fibrose ; mais, en soumettant ces deux corps à tous les réactifs qui peuvent caractériser les substances cellulosiques, on reconnaît que la médullose est toujours attaquée avec beaucoup plus de facilité que la fibrose.

La *dermose* est de tous les corps cellulosiques celui qui résiste le plus à l'action des réactifs : ainsi, l'acide chlorhydrique, qui dissout avec tant de facilité les premiers corps cellulosiques, ne désagrége pas la dermose ; l'acide sulfurique concentré exerce seul une action immédiate sur la dermose.

Ainsi, l'emploi attentif des réactions qui servent à caractériser les corps cellulosiques suffit aussi pour établir des différences marquées entre ces principes immédiats qui sont, il faut le reconnaître, fort rapprochés les uns des autres.

CORPS ÉPIANGIOTIQUES.

A côté des corps cellulosiques dont nous venons de parler, viennent se placer des principes immédiats bien différents des précédents, qui accompagnent presque toujours les substances cellulosiques, et se trouvent en abondance dans les tissus ligneux : nous les désignerons d'une manière générale sous le nom de *corps épiangiotiques* (de ἐπὶ, sur ; ἀγγεῖον, vase).

Ces corps ont été déjà étudiés par MM. Harting, Hugo Mohl, Payen, etc., sous les noms de *matière intercellulaire*, de *cuticule des cellules*, de *matière incrustante*. Nous n'admettons pas ces dénominations, parce que pour nous elles n'expriment pas les faits que nous avons observés : les corps épiangiotiques s'éloignent en effet de la cutose et n'incrustent pas les substances cellulosiques.

Ils diffèrent des corps cellulosiques par leur composition et toutes leurs propriétés. Lorsqu'on les soumet à l'analyse élémentaire, on reconnaît qu'ils contiennent un excès de carbone et d'hydrogène, et que par conséquent ils ne peuvent pas être représentés dans leur composition par du carbone et de l'eau.

Ils se reconnaissent aux caractères suivants : Ils sont insolubles dans les dissolvants neutres, mais sont attaqués plus facilement que les corps cellulosiques par une dissolution de potasse très concentrée.

La chaleur les modifie plus facilement que les corps cellulosiques, et les transforme en acide ulmique immédiatement soluble dans les alcalis.

L'acide sulfurique ne les dissout pas; ils sont au contraire très-solubles dans les hypochlorites.

L'acide azotique les attaque avec une grande facilité, et les transforme en une résine jaune, acide, entièrement soluble dans les alcalis.

Les corps épiangiotiques paraissent en général recouvrir les membranes cellulosiques et ne les incrustent pas. En effet, lorsqu'on enlève, dans un tissu végétal, les corps cellulosiques qui s'y trouvent, au moyen de l'acide sulfurique concentré, on obtient comme résidu un tissu épiangiotique qui présente à tel point l'organisation première du tissu primitif, que, en l'examinant au microscope, on pourrait croire que l'acide sulfurique ne lui a enlevé aucune substance : et cependant, en opérant sur du tissu ligneux, l'acide sulfurique dissout plus de 70 pour 100 de corps cellulosique.

Cette conservation de la forme prouve bien que les corps épiangiotiques n'incrustent pas les membranes cellulosiques, mais qu'ils les recouvrent. Les corps épiangiotiques ne peuvent pas être considérés comme donnant de la dureté aux corps cellulosiques en déterminant l'adhérence des cellules les unes aux autres, car c'est à peine si l'on peut constater leur présence dans des tissus qui ont souvent la dureté de la pierre, comme celui qui constitue l'ivoire végétal.

Aussi, dans les nouvelles recherches que nous analysons ici, on n'admet pas l'incrustation des substances cellulosiques par les corps épiangiotiques.

Il existe, sans aucun doute, un grand nombre de corps épiangiotiques, car presque toutes les membranes utriculaires, tous les vaisseaux, sont recouverts d'une substance insoluble dans l'acide sulfurique. Seulement ces membranes externes sont souvent d'une ténuité extrême et ne peuvent pas être étudiées chimiquement.

On peut distinguer trois substances épiangiotiques qui recouvrent les

fibres ligneuses, les cellules des rayons médullaires et les vaisseaux. On leur a donné les noms d'*exofibrose*, *exomédullose* et *vasculose*.

Elles présentent entre elles les rapports que nous avons constatés précédemment sur les matières cellulosiques. On pourrait les considérer comme produites par des modifications isomériques du même principe.

Quand on les soumet à l'action des réactifs qui caractérisent les corps épiangiotiques, on reconnaît qu'elles offrent, dans leurs réactions, des différences incontestables.

Les alcalis modifient plus facilement la vasculose que l'exofibrose et l'exomédullose.

L'exofibrose paraît présenter beaucoup plus de fixité que les autres.

La vasculose est le principe immédiat qui constitue la partie externe des vaisseaux. Cette substance s'éloigne entièrement des corps cellulosiques et se rapproche beaucoup de l'exofibrose et de l'exomédullose.

Elle est principalement attaquable par l'acide azotique et les hypochlorites ; la potasse très-concentrée la modifie également.

Dans les vaisseaux, la vasculose recouvre souvent des couches de substances cellulosiques.

Pour constater dans un tissu organique la présence des corps cellulosiques et épiangiotiques, on procède de la manière suivante :

Le tissu est traité par l'acide sulfurique concentré qui dissout les corps cellulosiques ; cette liqueur acide, soumise à l'action de l'eau, laisse déposer les corps cellulosiques, qui se colorent en bleu par l'iode. La partie insoluble dans l'acide sulfurique est lavée à plusieurs reprises par l'eau bouillante, et traitée par l'acide azotique ou les hypochlorites, qui opèrent immédiatement la dissolution du tissu épiangiotique.

Si le tissu est traité d'abord par l'acide azotique ou par les hypochlorites, il laisse un résidu de matière cellulosique qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans produire de coloration.

PECTOSE ET SES DÉRIVÉS.

Nous ne faisons que signaler ici ces corps, dont les propriétés ont été décrites (voyez page 424) lorsque nous avons fait l'étude des acides végétaux ; ils jouent un rôle important au point de vue de l'organisation végétale et se retrouvent dans un grand nombre de cellules dont les membranes sont formées principalement par les corps cellulosiques, épiangiotiques et pectosiques.

CUTOSE.

Il a été admis pendant longtemps que l'épiderme faisait partie du tissu cellulaire qu'il recouvre, qu'il n'en était que la portion la plus extérieure qui, dans l'épaisseur d'une ou plusieurs couches, se trouve endurcie et légèrement modifiée par le contact de l'air. C'est ce qui est vrai

pour un certain nombre de végétaux d'une organisation très-simple ; mais dans les autres en général, les cellules qui forment l'épiderme sont tellement différentes du tissu sous-jacent par leurs formes, leurs dimensions, leur mode de réunion, leur contenu, qu'aujourd'hui on s'accorde à le considérer comme un organe spécial.

L'épiderme est composé de deux substances bien différentes. L'une, la plus durable et la plus extérieure, est une pellicule mince et continue qui s'étend sur toute la surface (*fig.* 85) (1). Cette pellicule a reçu le nom de *cuticule*. L'autre, plus intérieure, est l'épiderme proprement dit, composé de cellules juxtaposées, circonscrites par des lignes droites (*fig.* 86), ou par des lignes très-flexueuses (*fig.* 87). La surface extérieure de l'épiderme, dans toutes les parties exposées à l'air, est marquée de distance en distance par de petites taches que l'examen microscopique fait reconnaître pour autant de solutions de continuité encadrées d'un bourrelet particulier. Ainsi l'examen d'un petit lambeau pris sur la feuille d'un lis ou d'un iris, montre que l'épiderme est composé de cellules figurant, sur la surface épidermique, des hexagones allongés dans le même sens que la

Fig. 85.

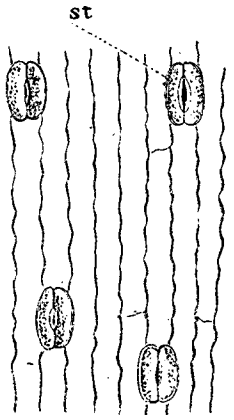


Fig. 86.

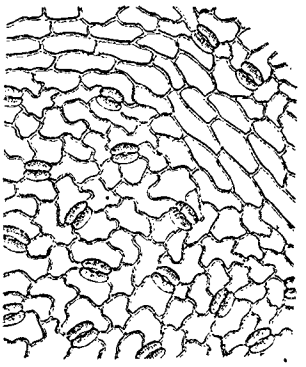


Fig. 87.

feuille, et disposés en séries rectilignes très-étroites dans l'autre sens. Entre les petits côtés des hexagones, qui se suivent dans une même série, viennent, à des intervalles assez rapprochés, s'interposer de petits corps *st* (*fig.* 86 et 87), de forme ovale, qui dans leur centre sont percés d'une fente ob-

(1) Les figures qui accompagnent ces détails anatomiques ont été dessinées par MM. Decaisne et Steinheil, et sont extraites de l'excellent Atlas de botanique de MM. Decaisne et Le Maout.

longue qu'enveloppe leur contour saillant. Ce contour n'est pas d'une seule pièce, il est composé lui-même de deux corps légèrement arqués, qui tournent leur cavité du côté de la fente, leur convexité en dehors, et s'unissent l'une à l'autre par leur bout; on les a comparés à des lèvres, et la fente qu'ils entourent à une bouche : de là leur nom de *stomates* (στόμα, bouche), par lequel on s'accorde à désigner ces organes.

L'épiderme des végétaux a donné lieu à des travaux du plus grand intérêt, qui sont dus à MM. A. Brongniart, Hugo Mohl, Meyer, Schleiden et Garreau.

MM. A. Brongniart et Garreau considèrent la cuticule comme étant entièrement indépendante des couches sous-jacentes; des expériences plus récentes confirment cette opinion. (FREMY.)

En effet, il sera démontré plus loin qu'il existe des différences considérables entre les propriétés des principes immédiats qui forment la cuticule et les membranes des cellules épidermiques.

Les deux tissus qui constituent l'épiderme des végétaux sont donc la cuticule et les cellules épidermiques.

M. A. Brongniart a préparé la pellicule épidermique en soumettant différentes feuilles, principalement la feuille de chou, à une macération prolongée qui, agissant sur l'épiderme, sépare la cuticule des cellules épidermiques. M. Garreau a obtenu la cuticule en traitant par l'acide sulfurique des feuilles et des pétales de fleurs.

On peut préparer une grande quantité de cuticule, et étudier cette curieuse membrane dans toutes les parties des végétaux exposés à l'air, en employant la méthode suivante, qui a d'abord été essayée sur des feuilles d'iris. (FREMY.)

Tout le monde sait que l'on peut détacher très-facilement à la main la membrane épidermique de ces feuilles, sans enlever le parenchyme vert : on opère sur cette membrane incolore et transparente, qui est formée de deux parties distinctes : l'une, externe, est la cuticule; l'autre, interne, est composée de cellules épidermiques transparentes.

Ce tissu utriculaire est à base de paraxylose : il ne se dissout pas dans le réactif cuivrique; mais, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, il se dissout en partie, et le résidu devient alors attaquable par le nouveau réactif. Cette observation a permis de préparer avec une grande facilité la cuticule des feuilles d'iris.

On fait bouillir l'épiderme de la feuille avec de l'acide chlorhydrique étendu; cette action est prolongée pendant une demi-heure; on lave les membranes à grande eau, et on les soumet à l'action du réactif cuivrique, qui dissout entièrement la xylose. Ces membranes sont traitées ensuite successivement par l'eau; par l'acide chlorhydrique, qui enlève l'ammoniaque et l'oxyde de cuivre; par une dissolution étendue de potasse, qui dissout les matières albumineuses et l'acide pectique; par l'alcool et l'éther, qui entraînent tous les corps gras. On obtient alors la membrane épidermique dans un état de pureté absolue. L'examen microscopique

démontre qu'elle est entièrement débarrassée du tissu utriculaire ou fibreux : elle a l'aspect d'une membrane continue, qui ne présente pas d'apparence d'organisation et qui conserve des ouvertures correspondant aux stomates.

Cette méthode, appliquée à la préparation de la cuticule de feuilles très-variées, a toujours donné le même résultat; seulement, avec certaines feuilles provenant de plantes grasses, on a isolé des cuticules beaucoup plus épaisses que celles de l'iris et qui conservaient l'empreinte du tissu épidermique sous-jacent.

On a pu préparer également par ce procédé la membrane épidermique qui recouvre les pétales des fleurs; on obtient alors des pellicules d'une ténuité extrême, et qui, mises en suspension dans l'eau, présentent quelquefois ces phénomènes d'irisation qui caractérisent les lames minces.

Les épidermes de fruits, soumis aux mêmes réactions, donnent avec la plus grande facilité une cuticule présentant les propriétés des membranes précédentes, et caractérisée seulement par son épaisseur, qui est plus considérable.

Les épidermes des jeunes tiges présentent une grande ressemblance avec celles que nous venons d'étudier.

Ayant ainsi retiré avec la plus grande facilité des parties végétales exposées à l'air, c'est-à-dire des feuilles, des fleurs, des fruits et des tiges, une membrane épidermique déjà bien remarquable par sa résistance, puisque, malgré sa ténuité, elle n'a pas été altérée par nos réactifs les plus énergiques, il était intéressant de déterminer la nature chimique de cette singulière substance. Ces recherches ont été faites principalement sur la cuticule de pomme, que l'on peut obtenir en quantité considérable.

Cette substance laisse par l'incinération 10 à 15 millièmes de cendres qui sont principalement calcaires; elle est insoluble dans tous les dissolvants neutres; elle n'est pas altérée par la potasse étendue, par l'ammoniaque, par le réactif ammoniaco-cuivrique, par l'acide chlorhydrique bouillant, par les acides sulfurique et azotique employés à froid; elle possède une élasticité très-marquée lorsqu'elle est desséchée.

Soumise à l'analyse, elle a présenté la composition suivante :

Carbone.....	73,66
Hydrogène.....	11,37
Oxygène.....	14,97
	100,00

Cette composition remarquable, qui établit une si grande différence entre la cuticule et les autres tissus des végétaux, place en même temps cette substance à côté des corps gras.

La membrane épidermique des végétaux soumise à l'action de la chaleur donne naissance à de véritables acides gras; l'acide azotique bouillant

produit, en réagissant sur elle, tous les corps qui dérivent de l'action de ces acides sur les corps gras.

En soumettant la membrane épidermique à l'action de la potasse concentrée et bouillante, on voit cette substance perdre à un certain moment son aspect membraneux, et se saponifier comme un véritable corps gras.

Le savon que l'on obtient ainsi donne par sa décomposition un acide liquide qui présente tous les caractères des corps gras, qui est soluble dans l'alcool et l'éther, et qui ne paraît pas identique avec l'acide oléique.

Cette expérience a été répétée sur toutes les cuticules retirées des feuilles, des fleurs et des fruits, et dans tous ces essais les membranes se sont entièrement saponifiées par l'action des alcalis concentrés.

Il ne faudrait pas croire que la cuticule fût formée par un mélange de corps gras et de tissu ligneux : l'insolubilité dans l'éther et la composition élémentaire de la membrane épidermique rendent d'abord cette supposition invraisemblable ; mais, lorsqu'on voit la cuticule se saponifier par l'action des alcalis sans laisser de résidu insoluble, l'hypothèse précédente ne peut plus être admise.

M. Mitscherlich a trouvé que la membrane épidermique qui entoure la pomme de terre renferme, déduction faite des cendres du tissu cellulosique et des parties solubles dans l'alcool :

Carbone.....	62,35
Hydrogène.....	7,15
Oxygène.....	27,47
Azote.....	3,03
	100,00

Ce chimiste a également constaté que l'acide sulfurique concentré ne réagit que très-lentement sur le tissu épidermique, et que, par l'action de l'acide azotique d'une densité de 1,2, les cellules de cette enveloppe se gonflent et deviennent solubles dans la potasse ; par une action plus prolongée de l'acide, elles se dissolvent entièrement, et il se forme une série d'acides dont les derniers termes sont l'acide subérique et l'acide succinique. Les premiers produits offrent une coloration rougeâtre, qui devient plus intense en les combinant avec la potasse. Cette matière oxydée complétement par l'acide azotique a produit 5,4 pour 100 d'un acide gras soluble dans l'alcool.

Il résulte donc des faits qui précèdent, que les cellules épidermiques des végétaux sont recouvertes par une membrane ayant pour base un principe immédiat nouveau auquel on a donné le nom de *cutose*. (Frémy.)

Cette substance présente certaines analogies avec les corps gras ; elle se saponifie comme eux ; elle s'en rapproche également par sa composition élémentaire et par les dérivés qu'elle produit sous l'influence de la chaleur ou par l'action de l'acide azotique ; mais elle s'éloigne des sub-

stances grasses par son insolubilité complète dans l'éther et par cet aspect membraneux qui la caractérise: c'est donc une substance à part et dont les propriétés sont bien appropriées au rôle physiologique qu'elle doit jouer.

N'est-il pas remarquable en effet de trouver à la surface des végétaux une matière qui présente la stabilité des corps gras, la continuité d'une membrane, la ténacité de tissus ligneux, et en quelque sorte l'élasticité du caoutchouc? En raison de toutes ces propriétés, elle peut revêtir les formes des parties végétales les plus délicates, empêcher l'oxygène atmosphérique de pénétrer dans l'intérieur des cellules, et mettre ainsi le tissu utriculaire à l'abri des agents extérieurs pouvant l'altérer.

SUBÉRINE.

M. Chevreul a démontré de la manière la plus positive que la substance qui constitue essentiellement les cellules subéreuses est un principe immédiat particulier, auquel il a donné le nom de *subérine*.

La subérine conserve la forme du liége; soumise à la distillation, elle donne une petite quantité d'eau; un liquide incolore huileux, une huile citrine, une huile d'un rouge brun; une petite quantité d'ammoniaque; une substance grasse, cristallisable, insoluble dans l'eau; des gaz. Le résidu est du charbon possédant la forme de la subérine, et dont le poids atteint le quart de celui de cette substance.

La subérine est caractérisée, en outre, par les propriétés suivantes:

L'acide azotique l'altère rapidement et la transforme d'abord en un acide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et qui présente la plus grande analogie avec les résines acides et même avec les acides gras. Sous l'influence d'un excès d'acide azotique, l'acide résineux se transforme en partie en acide subérique.

La subérine, soumise à l'action de la potasse concentrée, éprouve une sorte de saponification. L'acide sulfurique concentré ne l'altère pas sensiblement.

Ces réactions, qui suffisent, comme on le voit, pour caractériser la subérine, ne permettent pas de la confondre avec les principes immédiats décrits précédemment.

FUNGINE.

M. Braconnot a donné le nom de *fungine* à la substance tendre et charnue des champignons. Il suffit, pour obtenir cette substance, de soumettre un champignon quelconque à l'action de l'eau bouillante légèrement alcalisée. La fungine renferme de l'oxygène, de l'hydrogène, du carbone, de l'azote et du soufre. Elle est blanche, peu élastique, molle, incolore et insipide. Elle est soluble en partie dans une dissolution de potasse concentrée ou d'ammoniaque; l'acide sulfurique concentré la noircit en produisant des acides acétique et sulfureux; l'acide sulfurique

dilué est sans action sur la fungine; l'acide chlorhydrique bouillant la transforme en une matière gélatineuse. Sous l'influence du chlore, elle est altérée; l'analyse y démontre alors la présence de l'acide chlorhydrique. Au contact de l'acide azotique étendu, la fungine dégage de l'azote; avec l'acide azotique concentré, elle jaunit, se ramollit et se gonfle considérablement; il se dégage des acides hypoazotique, cyanhydrique et carbonique. Le résidu évaporé à consistance sirupeuse donne une matière soluble renfermant de l'acide oxalique, de l'acide picrique et une matière résinoïde rouge, une seconde substance insoluble contenant de l'oxalate de chaux, un corps gras analogue au suif et un autre ressemblant à la cire.

La fungine mise dans une infusion de noix de galle en absorbe la matière astringente.

Abandonnée dans l'eau, elle se décompose en répandant une odeur de gluten.

Au bout de plusieurs mois, l'eau contient une matière visqueuse analogue au mucus; la fungine a conservé sa forme primitive, mais elle est devenue extrêmement molle et glaireuse; après plusieurs lavages à l'eau tiède, elle se réduit facilement en une pulpe homogène qui peut se pétrir entre les doigts.

On a trouvé de plus que la substance qui constitue en grande partie les cellules des champignons, se distingue des principes immédiats précédemment décrits par sa solubilité dans l'acide chlorhydrique.

La fungine se dissout, en outre, dans la potasse, dans l'acide azotique, et même à froid dans l'acide sulfurique concentré; ces caractères ne se rencontrent réellement que dans la fungine.

La fungine, étant soluble à la fois dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, se trouve éloignée des corps cellulosiques par ce double caractère.

En résumé, les principes immédiats qui composent les tissus des végétaux ne sont pas très-nombreux; on distingue principalement :

1° Les corps cellulosiques;
2° Les corps épiangiotiques;
3° La pectose et ses dérivés;
4° La cutose;
5° La subérine;
6° La fungine;
7° Les corps albumineux;
8° Les matières minérales.

Nous parlerons plus loin des corps albumineux et des matières minérales.

II. — ÉTUDE DES ORGANES ÉLÉMENTAIRES DES VÉGÉTAUX.

Les caractères chimiques des principes immédiats formant les tissus des végétaux qui viennent d'être donnés, permettent de décrire les méthodes que l'on peut employer pour soumettre les organes élémentaires à une analyse immédiate complète.

Nous étudierons successivement, sous ce point de vue, les différents tissus utriculaires, les fibres et les vaisseaux.

TISSUS UTRICULAIRES.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES TISSUS UTRICULAIRES.

L'utricule constitue une cavité à parois propres également distendue dans tous les sens. Lorsque les utricules ne sont pas serrés les uns contre les autres, lorsqu'ils se développent entièrement sans trouver dans aucun sens un obstacle qui les arrête, leur surface est courbe, leur forme est celle d'une sphère ou d'un ellipsoïde (*fig.* 88). Quand, au contraire, ils se rencontrent en se développant, et se pressent mutuellement leurs faces ainsi en contact, ils s'aplatissent et ils prennent la forme d'un solide à plusieurs angles, ou polyèdre.

Fig. 88.

C'est dans ce dernier cas que leur apparence, rappelant celle des alvéoles d'une ruche, leur a fait donner le nom de *cellules* (*fig.* 89), qui est maintenant employé indifféremment avec celui d'utricules.

Le tissu utriculaire porte aussi le nom de *parenchyme*, nom que quelques botanistes ont proposé de réserver pour désigner le tissu serré ou les cellules qui ont la forme angulaire ou polyédrique, et d'appeler *mérenchyme* le tissu lâche formé par la réunion des cellules sphériques ou ellipsoïdes.

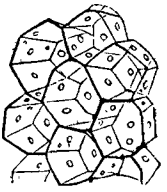


Fig. 89.

Les formes les plus ordinaires des cellules polyédriques sont: le cube, la colonne prismatique à quatre pans, la forme tabulaire et la forme dodécaédrique.

Mais il ne faudrait pas croire que les cellules offrent une régularité géométrique. Les angles s'émoussent, les côtés d'un même carré ne sont pas toujours égaux, les lignes ne sont pas tout à fait droites: ainsi les cellules peuvent être courbes sur une partie de leur surface, et planes sur l'autre. Cette combinaison peut s'allier à une forme régulière, par exemple celle d'un tronçon de colonne cylindrique (*fig.* 90).

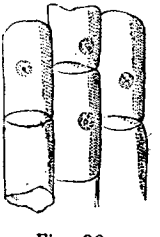


Fig. 90.

Enfin, elles peuvent être inégalement développées sur leur contour, de telle sorte qu'elles présentent un certain nombre de saillies séparées par

autant de sinus ou d'angles rentrants. Elles reçoivent alors le nom de *cellules rameuses*, nom que leur forme justifie quelquefois complétement lorsqu'elles se développent librement à l'extérieur en tout ou en partie, comme cela a lieu dans les végétaux aquatiques les plus simples, ou dans les poils.

Lorsqu'au contraire elles font partie d'un tissu, dans lequel le développement de chaque cellule doit être plus ou moins arrêté par celui des cellules voisines, les saillies de la surface inégale seront, en général, moins semblables à des rameaux, et plutôt comparables à des bosselures. Alors, ou les saillies s'adaptent exactement aux enfoncements des autres, ainsi qu'il est facile de l'observer dans l'épiderme des feuilles, ou bien c'est par les bouts de leur prolongement que les cellules se rencontrent, laissant ainsi, entre elles, de nombreux et grands vides (*fig.* 91). Lorsque les tissus sont réunis, il n'existe aucun vide; au contraire, dans les tissus lâches, quand les cellules ne peuvent se toucher que par un petit nombre de points, il reste un grand nombre d'interstices qui ont reçu le nom de *méats intercellulaires*. En raison du léger degré d'irrégularités qu'offrent les cellules, tous les tissus ont des méats intercellulaires.

Fig. 91.

Entre les cellules rameuses, qui se touchent par les extrémités de prolongement rayonnant d'un centre commun, ces méats occupent un espace beaucoup plus étendu, et dans ce cas sont désignés sous le nom de *lacunes*. Les parois des cellules ne présentent pas toujours la même apparence. Tantôt elles semblent formées par une membrane unie et parfaitement homogène; tantôt cette membrane est marquée d'un nombre plus ou moins grand de petits points : elle reçoit le nom de *cellule ponctuée* (*fig.* 88); ou bien par de courtes lignes dirigées transversalement ou obliquement : c'est la *cellule rayée* (*fig.* 92). Lorsque la membrane interne se rompt irrégulièrement dans une étendue plus considérable, les amincissements résultant de son absence figurent un réseau régulier (*fig.* 93) dont les jours répondent aux points où la membrane interne manque, et les mailles aux points où elles doublent la membrane externe : on la désigne alors sous le nom de *cellule réticulée*. Tantôt elle semble

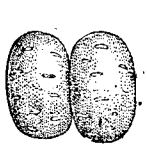


Fig. 92.

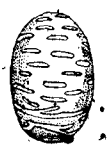


Fig. 93.

Fig. 94.

Fig. 95.

doublée à certains intervalles de petits fils ou bandelettes; ces fils décrivent en général une spirale à tours plus ou moins rapprochés depuis une extrémité de la cellule jusqu'à l'autre (*fig.* 94) : cet état constitue la *cellule spirale;* ces bandelettes suivent également une direction en spirale, ou se séparent en plusieurs anneaux à peu près horizontaux : sous cette forme la cellule reçoit le nom de *cellule annulaire* (*fig.* 95). Un examen

attentif a démontré que ces diverses apparences ne caractérisent pas constamment des cellules différentes, mais que la même en peut offrir successivement plusieurs, suivant l'époque à laquelle on l'étudie. Il est donc nécessaire de suivre régulièrement leur développement pour bien se rendre compte de ces apparences diverses et de la cause qui les produit. L'observation démontre que la cellule, au moment où nous commençons à l'apercevoir comme un organe distinct, est un petit sac formé par une membrane simple, parfaitement continue et homogène, dont la substance, d'abord molle et humide, se dessèche et durcit peu à peu. Elle peut persister à cet état en changeant seulement de volume et de forme. Mais d'autres fois, à une certaine époque ultérieure, sur toute la surface intérieure du sac il s'en forme une seconde. Cette nouvelle membrane ne paraît pas identique avec la première dans son mode de développement, car au lieu de s'étendre en une toile continue parfaitement correspondante à la première, elle s'interrompt en divers points. Dans ces points, le sac extérieur n'est pas doublé par l'intérieur, et de là résulte cette inégalité d'épaisseur à divers endroits.

On pourrait supposer que la membrane interne ainsi distendue s'éraille en un grand nombre de points, et détermine ainsi les ponctuations qu'on aperçoit sur beaucoup de cellules ; mais, le plus souvent, une merveilleuse régularité paraît présider aux solutions de continuité de l'enveloppe intérieure qui se déroule, de bas en haut de la cellule, en un fil ou en un ruban spiral. Si les tours de cette spire sont éloignés l'un de l'autre par un intervalle appréciable, on a deux zones spirales parallèles, l'une où la membrane externe est doublée par l'interne, l'autre où elle est à nu. Si les tours se touchent exactement, leur intervalle n'est plus indiqué que par une strie extrêmement fine, ou cessant même d'être perceptible. Mais souvent ils s'écartent de distance en distance, laissant la membrane extérieure à nu dans des espaces qui, vus à l'œil nu, n'excèdent pas en étendue un point ou une courte ligne. De là peut-être la régularité et la direction qu'on observe fréquemment dans ces points et ces lignes dont la cellule se montre toute parsemée.

L'épaisseur des parois de la cellule peut être successivement augmentée par la formation d'une troisième couche qui se dépose à l'intérieur de la seconde, d'une quatrième à l'intérieur de la troisième, et ainsi de suite.

Ordinairement la seconde membrane sert de moule à celles qui se développent successivement à l'intérieur ; elles la suivent dans tous ses contours et s'interrompent aux mêmes endroits.

Il peut arriver qu'une couche intérieure ne se moule pas sur celle qui l'enveloppe, mais présente une modification différente qui se laissera apercevoir, soit à travers l'ensemble des couches transparentes, soit seulement dans les intervalles où la membrane extérieure se trouve à nu : le cas est fort rare. Une modification plus exceptionnelle encore est celle des *cellules poreuses* ou *trouées*.

Sur une membrane primaire, d'abord continue et homogène comme

celle de toutes les cellules en général, on voit plus tard se circonscrire des espaces arrondis, puis la partie ainsi circonscrite se fondre peu à peu, et disparaître en laissant à sa place un véritable trou par lequel la cavité cellulaire communique immédiatement avec celle des cellules voisines semblablement organisées. Ces cellules se rencontrent dans un très-petit nombre de mousses.

Ces caractères généraux des cellules étant donnés, nous aborderons l'étude chimique des différentes cellules répandues dans les organes composés.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES CELLULES ÉPIDERMIQUES.

La préparation des cellules épidermiques et leur étude analytique présentent toujours des difficultés assez grandes, parce qu'elles sont liées d'une manière plus ou moins intime avec la membrane épidermique qui les recouvre, ou avec les cellules parenchymateuses qui se trouvent au-dessous de l'épiderme.

Les cellules épidermiques contiennent presque toujours aussi une quantité notable de matières colorantes et des substances albumineuses.

Lorsqu'une préparation mécanique permet de séparer nettement l'épiderme du tissu utriculaire sous-jacent, et que le tissu se compose alors uniquement de cuticule et de cellules épidermiques, on peut obtenir ces dernières par les méthodes suivantes :

1° Une macération prolongée détermine ordinairement la séparation de la cuticule et des cellules épidermiques ; lorsqu'on reconnaît que la désunion des deux tissus est opérée, on peut jeter le liquide sur une toile métallique à larges mailles, qui retient la membrane épidermique, et qui laisse passer les cellules, que l'on obtient par décantation de la liqueur ; on les purifie alors en employant successivement l'alcool, l'éther, les dissolutions alcalines et l'acide azotique.

2° On détache à la main l'épiderme et on le fait bouillir pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique étendu qui opère immédiatement la désunion des deux tissus. Une toile métallique nouvellement choisie peut opérer, comme dans l'expérience précédente, la séparation des cellules d'avec la membrane épidermique.

3° L'épiderme est soumis à l'action de la potasse qui dissout la cuticule et laisse les cellules épidermiques que l'on purifie par les dissolvants.

Les cellules de l'épiderme obtenues par ces différentes méthodes sont rarement incolores ; elles contiennent, en général, des principes immédiats azotés qui sont devenus souvent insolubles par l'action des réactifs et qui se sont fortement colorés.

On blanchit immédiatement les cellules épidermiques en employant l'acide azotique presque concentré, qui dissout les membranes fibrineuses, et laisse les membranes utriculaires incolores.

Lorsque les cellules épidermiques se trouvent liées avec les cellules sous-jacentes, et qu'elles ne sont pas recouvertes de cuticule, comme dans

les épidermes de racines et de certaines graines, on opère la séparation des deux tissus utriculaires en employant l'acide chlorhydrique, qui dissout les cellules du parenchyme, et qui n'altère pas sensiblement le tissu utriculaire de l'épiderme.

La substance qui constitue les cellules épidermiques a reçu le nom de *dermose*; elle est remarquable par sa grande stabilité, elle résiste aux réactifs qui dissolvent et modifient presque tous les autres principes immédiats. Ainsi les membranes épidermiques résistent pendant longtemps à l'action des acides chlorhydrique et azotique concentrés.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES CELLULES SUBÉREUSES.

L'insuffisance des observations microscopiques devient bien évidente lorsqu'on étudie la constitution et les propriétés des cellules subéreuses.

Quand on considère, en effet, au microscope les membranes utriculaires qui constituent le liége, elles paraissent continues, et présentent une composition bien simple qui les rapproche des autres cellules végétales. Mais lorsqu'on les soumet à l'action des réactifs, on reconnaît que leur tissu est essentiellement formé de deux principes immédiats, qui sont la subérine et la fibrose.

On néglige ici les substances grasses et colorantes qui ont été isolées avec tant de soin par M. Chevreul.

Cette constitution des cellules subéreuses peut être établie par les expériences suivantes :

1° Lorsqu'on soumet le liége à l'action de la potasse concentrée, la subérine éprouve une sorte de saponification et se dissout, tandis que la fibrose n'est pas sensiblement attaquée.

2° En traitant le liége par une petite quantité d'acide azotique, la fibrose n'est pas modifiée, tandis que la subérine se transforme en acide gras que la potasse, l'alcool ou l'éther dissolvent immédiatement.

On opère donc, par ces deux méthodes, la séparation de la subérine et de la fibrose : l'analyse repose ici sur la résistance aux réactifs de la fibrose.

Ce dernier corps ainsi obtenu se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique concentré, et présente tous les caractères des substances cellulosiques.

La subérine paraît présenter une certaine analogie avec le corps qui a été désigné précédemment sous le nom de *cutose*, et qui forme la membrane épidermique des végétaux.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES CELLULES CORTICALES.

Ce tissu utriculaire est à base de fibrose, il ne se dissout dans le réactif ammoniaco-cuivrique que lorsqu'il a été modifié par l'action des acides. L'acide sulfurique opère immédiatement la dissolution des membranes utriculaires de l'écorce ; ce réactif laisse cependant dans quelques cas un résidu brut, ce qui pourrait faire croire que dans ces organes la membrane à base de fibrose est recouverte d'un corps externe comparable aux corps

des membranes externes qui se trouvent dans les fibres ligneuses et les rayons médullaires.

La purification des cellules corticales présente souvent de grandes difficultés, parce qu'il est difficile d'éliminer complétement les matières vertes et azotées qui sont enfermées dans leur intérieur.

Lorsque la pectose se trouve associée à la fibrose dans les cellules corticales, on élimine seulement la première substance, soit en employant les acides étendus qui transforment la pectose en pectine, soit en faisant réagir des alcalis qui enlèvent la pectose à l'état de pectates alcalins.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES RAYONS MÉDULLAIRES.

Il est facile de prouver que les membranes qui constituent les cellules des rayons médullaires sont formées essentiellement par deux principes immédiats différents.

Lorsqu'on soumet, en effet, ces cellules à l'action de l'acide sulfurique concentré, on reconnaît qu'une partie du tissu se dissout immédiatement dans le réactif à la manière des substances cellulosiques, tandis qu'il reste une membrane conservant exactement l'aspect du premier tissu organique qui est insoluble dans le réactif employé, et qui, sous son influence, prend une coloration brune.

On a donné le nom de corps épiangiotiques (exofibrose et exomédullose) à cette partie des rayons médullaires qui ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré. La partie qui se dissout est la fibrose.

Cette constitution des cellules qui composent les rayons médullaires est confirmée par des expériences inverses qui consistent à dissoudre l'exofibrose et l'exomédullose, et à laisser la fibrose.

Cette séparation peut être réalisée soit par la potasse très-concentrée, soit par l'acide azotique, soit par les hypochlorites alcalins; ces réactifs ne dissolvent que les corps des membranes externes.

On reconnaît que la séparation est opérée lorsque la fibrose se dissout immédiatement dans l'acide sulfurique concentré sans colorer ce réactif.

CARACTÈRES CHIMIQUES DU PARENCHYME DE LA MOELLE.

Les botanistes considèrent en général le parenchyme de la moelle comme présentant la même constitution que les rayons médullaires: les réactifs chimiques établissent cependant entre ces deux organes des différences très-notables.

En effet, le tissu du parenchyme de la moelle ne se dissout pas immédiatement dans la liqueur ammoniaco-cuivrique, mais devient soluble dans ce réactif lorsqu'on le modifie même légèrement par l'eau bouillante, par les acides, par les alcalis étendus, ou par l'action d'une température de 150°.

La fibrose est loin d'éprouver des modifications aussi faciles. Tout en reconnaissant les analogies qui peuvent rapprocher le tissu des rayons médullaires de celui qui constitue la moelle, on a cru devoir donner un

nom spécial au principe immédiat qui constitue le parenchyme de la moelle, et on l'a désigné sous le nom de *paraxylose*.

Le tissu de la moelle présente, en outre, une particularité qu'on ne rencontre pas dans le tissu des rayons médullaires : les cellules qui le constituent ne paraissent pas formées d'une partie insoluble dans l'acide sulfurique, et qui se dissoudrait au contraire dans la potasse, dans l'acide azotique et dans les hypochlorites alcalins.

Lorsqu'on traite, en effet, le parenchyme de la moelle, même par de l'acide sulfurique affaibli, le tissu disparaît entièrement, ou au moins ne laisse qu'un résidu presque négligeable.

En faisant donc abstraction des substances minérales qui se trouvent dans les cellules de la moelle comme dans tous les tissus des végétaux, on peut citer ces membranes comme formées presque exclusivement par un principe immédiat, qui est la paraxylose.

CARACTÈRES CHIMIQUES DU TISSU CELLULAIRE DES RACINES, DES FEUILLES ET DES FRUITS.

Ce tissu, qui à la simple inspection microscopique paraît formé exclusivement de xylose, résulte, en général, de la superposition concentrique de deux substances différentes : l'une a été décrite sous le nom de pectose, et l'autre est la xylose.

On peut constater d'abord, dans ces tissus cellulaires, l'existence de deux principes immédiats différents, en les traitant par la potasse étendue qui dissout la pectose en la transformant en pectate alcalin, et qui laisse la xylose.

Le réactif ammoniaco-cuivrique conduit au même résultat en modifiant différemment les deux principes immédiats précédents.

Lorsqu'on soumet en effet le tissu cellulaire des racines à l'action de la liqueur cuivrique, on dissout immédiatement la xylose, et l'on transforme la pectose en pectate de cuivre gélatineux, qui conserve la forme des cellules ; ce résidu, soumis à l'action d'un acide faible, donne naissance alors à un résidu d'acide pectique pur.

La xylose contenue dans ces tissus est celle qui s'altère peut-être avec le plus de facilité ; elle se dissout dans les acides minéraux très-étendus, et entre immédiatement en dissolution dans le réactif ammoniaco-cuivrique. Quelquefois les tissus utriculaires précédents sont formés en quelque sorte par de la xylose pure ; ils se dissolvent immédiatement dans le réactif ammoniaco-cuivrique sans laisser de résidu notable, et ne cèdent rien à la potasse étendue.

CARACTÈRES CHIMIQUES DU TISSU UTRICULAIRE DES CHAMPIGNONS.

Le tissu des champignons est une sorte de feutre de cellules, les unes arrondies, les autres allongées et unies bout à bout en tubes. L'*hyménium*, ou couche formée par les corps reproducteurs, est souvent formé par l'extrémité de ces tubes.

Ce tissu, soumis à l'action des différents réactifs, présente des caractères qui permettent réellement de supposer qu'il est formé en grande partie par un principe organique particulier qui a été désigné sous le nom de *fungine*.

Les cellules de ce tissu sont en partie solubles dans l'acide sulfurique, dans la potasse et les hypochlorites, dans les acides azotique et chlorhydrique.

Il est probable que les cellules des champignons contiennent, en outre, une faible proportion de substance cellulosique.

FIBRES.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES FIBRES.

Les fibres ne diffèrent des cellules que par leur forme allongée. La longueur des fibres est variable : peu prononcée chez les unes, qui se rapprochent des cellules et ont même reçu de beaucoup d'anatomistes le nom de *cellules allongées;* très-grandes dans d'autres, qui se rapprochent des vaisseaux, et qui ont été souvent classées avec eux sous le nom de *vaisseaux fibreux*.

Le tissu formé par la réunion de ces fibres est appelé *prosenchyme*. Celles qui s'y trouvent placées à peu près à la même hauteur se touchent par leurs côtés, mais à leurs extrémités amincies elles laissent nécessairement entre elles des intervalles libres dans lesquels viennent s'intercaler les extrémités analogues des fibres situées au-dessus et au-dessous. Dans le parenchyme, au contraire, les cellules supérieures et inférieures se posent l'une sur l'autre par les faces planes. Leur paroi est en général épaisse et assez dure; elle est formée d'abord d'une membrane unique et continue, qui peut acquérir, sans l'addition d'aucune autre, un certain degré d'épaisseur. Mais ordinairement plusieurs couches secondaires se forment successivement de l'extérieur à l'intérieur, de telle sorte que la fibre, dont l'axe creux se rétrécit de plus en plus et se réduit enfin presque à rien, peut paraître pleine ou entièrement solide. Il en résulte que la section du prosenchyme montre en général une masse compacte dans laquelle la proportion des parties pleines l'emporte de beaucoup sur celle des vides; la cavité intérieure des fibres est un canal oblong et grêle, tandis que leurs surfaces extérieures se touchent entre elles assez exactement pour que les méats intermédiaires soient presque nuls. Une autre conséquence de cette juxtaposition est l'aplatissement des côtés en contact, de telle sorte que la paroi de la fibre devient prismatique extérieurement, tandis qu'intérieurement elle reste cylindrique. Le développement des fibres est le même que celui des cellules : l'accroissement de l'utricule primitif ou de la membrane extérieure détermine leurs dimensions en longueur et en largeur; la formation la plus tardive des couches extérieures détermine leur épaisseur, et l'apparence définitive de leur surface, qui peut par con-

séquent présenter les mêmes modifications que celle des cellules. Il arrive néanmoins assez fréquemment que la couche interne tapisse exactement l'externe sans solution de continuité, de sorte que la fibre reste aussi lisse qu'elle l'était dans le principe. La seconde couche peut aussi se montrer sous la forme d'un fil spiral ou bien de bandelettes unies entre elles en manière de réseau; mais cet état ne se rencontre pas souvent. L'existence de fibres fendillées, et surtout ponctuées (*fig.* 96), est au contraire extrêmement fréquente. Ces ponctuations répondent, comme dans les cellules, aux points où la membrane extérieure n'est pas doublée par les intérieures, et où aboutissent les petits canaux sans issue, résultat de ces solutions de continuité.

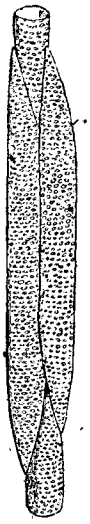


Fig. 96.

Les fibres corticales diffèrent des fibres ligneuses par des caractères chimiques que nous allons examiner.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES FIBRES CORTICALES.

On a cru jusqu'à présent que les fibres corticales et les fibres ligneuses présentaient la même composition, et qu'elles étaient formées presque exclusivement par de la xylose. Il existe cependant entre ces deux organes des différences très-tranchées.

Lorsque les fibres corticales ont été débarrassées des matières grasses et résineuses qui les accompagnent souvent, on peut les considérer comme formées exclusivement par de la fibrose pure : elles se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, sans le colorer sensiblement ; elles ne se dissolvent pas dans la potasse, dans l'acide azotique un peu étendu ou dans les hypochlorites alcalins.

Le réactif ammoniaco-cuivrique les attaque immédiatement.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES FIBRES LIGNEUSES.

Il résulte d'expériences récentes que les fibres ligneuses sont formées par deux principes immédiats différents, et que leur constitution se rapproche beaucoup de celle des rayons médullaires. On peut en extraire une substance insoluble dans l'acide sulfurique, qui est l'exofibrose, et une substance soluble dans cet acide, qui est la fibrose. Lorsqu'on abandonne en effet des fibres ligneuses dans de l'acide sulfurique concentré, ou même dans de l'acide à 2 équivalents d'eau, la fibrose se dissout rapidement, tandis que l'exofibrose reste à l'état insoluble. Réciproquement, si l'on soumet les fibres ligneuses à l'action de la potasse très-concentrée, ou à celle de l'acide azotique et des hypochlorites alcalins, l'exofibrose entre complétement en dissolution et laisse la fibrose très-pure, qui peut alors se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, sans lui faire éprouver de coloration. Les proportions relatives de fibrose et d'exofibrose varient beaucoup avec l'âge et l'essence du bois.

VAISSEAUX ET TRACHÉES.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES VAISSEAUX.

Les vaisseaux se distinguent immédiatement des fibres par leur extrême longueur. Cette longueur est quelquefois considérable et égale presque celle du végétal entier. Il est facile de la constater sur des fragments d'une certaine étendue, par le passage de fils très-fins, qui, introduits à l'un des bouts par l'ouverture béante d'un des canaux, finissent par ressortir à l'autre, et prouvent ainsi la continuité du canal. Si l'on met à nu un de ces vaisseaux et qu'on l'examine, on y observe constamment deux caractères : 1° La surface n'est jamais lisse, comme l'est souvent celle des cellules ou des fibres, mais présente toujours ces inégalités qui paraissent dans celles-ci à un certain âge, sous l'apparence de points, de raies, d'anneaux, etc. 2° Le cylindre formé par le vaisseau n'est pas parfaitement régulier dans toute son étendue, mais offre de distance en distance des sortes de rétrécissements ou d'étranglements. Ces étranglements sont quelquefois régulièrement espacés et très-rapprochés les uns des autres, d'autres fois ils ne se montrent que de loin en loin ou séparés par des intervalles inégaux. Comme les utricules et les fibres, les vaisseaux sont recouverts de points, de raies, de bandes formant une spirale continue ou détachées en anneaux, ou réunies en réseau. Ces vaisseaux sont distingués sous le nom collectif de *vaisseaux* ou *tubes spiraux*, pour les distinguer des vaisseaux à parois lisses, soit des vaisseaux dits fibreux, soit des vaisseaux propres ou laticifères.

Parmi les vaisseaux spiraux eux-mêmes, on a distingué les vrais, ou *trachées;* les faux, qui comprennent les vaisseaux *annulaires*, *réticulés*, *rayés*, *ponctués*.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES TRACHÉES.

Les trachées sont formées d'un cylindre membraneux dans l'intérieur duquel s'enroule un fil spiral. Ce cylindre se montre, sans aucun changement de forme ou de surface, dans une longueur considérable, puis se termine en s'effilant en cône à ses deux extrémités, sur lesquelles viennent souvent s'appliquer celles d'autres trachées qui continuent ainsi la première en haut et en bas (*fig.* 97). Le fil spiral de la trachée se continue sans interruption d'un bout à l'autre de chacune des fibres. Sa couleur est ordinairement d'un blanc nacré. Quant à sa forme même, elle a été diversement décrite ou supposée par les auteurs; quelques-uns ont voulu que ce fil fût lui-même un tube creux; plusieurs, qu'il fût creusé en gouttière du côté interne; d'autres enfin lui ont assigné des formes diverses. Les observations les plus exactes font voir ce fil toujours plein, mais variant de forme suivant les masses et les parties dans lesquelles il a été pris; il est quelquefois

aplati en ruban, plus souvent épaissi, et sa coupe présente un cercle, une ellipse ou un quadrilatère. Quand on casse doucement de jeunes branches, on voit quelquefois le fragment inférieur rester suspendu au supérieur par des fils tellement ténus, que l'œil a peine à les apercevoir. Cela n'a pas lieu à tous les âges indifféremment; dans la trachée extrêmement jeune, dont le tissu est encore un peu mou, le fil n'a pas encore l'élasticité qu'il doit acquérir plus tard, et se rompt avec le tube sans se dérouler. Il peut la reperdre dans la vieillesse, sans doute en se soudant intimement aux parties voisines.

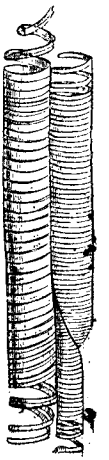


Fig. 97.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES VAISSEAUX ANNULAIRES ET RÉTICULÉS.

Les vaisseaux annulaires sont composés d'un tube membraneux que soutiennent intérieurement des anneaux ou cerceaux plus épais, placés les uns au-dessus des autres. Ils sont en général plus gros que les vraies trachées, et beaucoup moins uniformes d'une extrémité à l'autre. Les anneaux d'un même tube ne sont pas en effet parfaitement semblables (*fig.* 98); ordinairement horizontaux, ils peuvent aussi être inclinés irrégulièrement dans un sens ou dans un autre; ils ne sont pas séparés entre eux par des intervalles régulièrement égaux; enfin ils peuvent être réduits à des fragments annulaires ou représenter une autre sorte de courbe que le cercle.

Fig. 98.

Fig. 99.

Fig. 100.

Ainsi, il n'est pas rare de voir entre des anneaux, des fragments plus ou moins longs d'une spire qui tantôt les lie entre eux (*fig.* 99), tantôt en reste indépendante, mais dans l'un comme dans l'autre cas, se rompt sans se dérouler lorsqu'on la tire. D'après cela, il est facile de prévoir avec quelle facilité aura lieu le passage des vaisseaux annulaires aux vaisseaux réticulés. Ces anneaux, diversement obliques, liés entre eux immédiatement par quelques points de leur circonférence, ou médiatement par des bandelettes diversement contournées, présentent déjà souvent un réseau lâche. Que ces éléments se rapprochent et se multiplient, et l'on aura un réseau plus serré et plus compliqué.

Aussi n'est-il pas rare de voir le même vaisseau annulaire dans une partie de son trajet, devenir réticulé dans une autre (*fig.* 100). La

terminaison de ces vaisseaux est un cône effilé; la longueur de l'intervalle entre les deux bouts prouve qu'ainsi que les trachées, ils sont ordinairement composés de fibres.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES VAISSEAUX RAYÉS.

Les vaisseaux rayés, au lieu de spirales, de cercles ou d'aréoles irrégulières, présentent des raies transversales qui n'occupent qu'une partie de la circonférence du tube, et qui sont en général placées régulièrement les unes au-dessus des autres (*fig.* 101). La forme du vaisseau est souvent celle d'un prisme dont les faces latérales sont ainsi sillonnées de raies, qui s'arrêtent vers les angles. On a comparé la disposition de ces raies et de leurs intervalles à celle des barreaux d'une échelle; c'est pourquoi les vaisseaux qui présentent cette apparence ont reçu le nom de *vaisseaux scalariformes.*

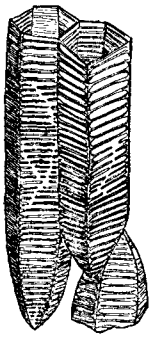


Fig. 101.

Il est admis aujourd'hui, que ces vaisseaux sont composés d'un tube membraneux doublé à l'intérieur par une toile à jour; les raies sont les espaces qui répondent à ces jours et dans lesquels le vaisseau n'est clos que par la membrane externe.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES VAISSEAUX PONCTUÉS.

Les vaisseaux ponctués, ceux qui dans les végétaux acquièrent le volume le plus considérable, et dont souvent même le canal intérieur peut être vu à l'œil nu, se présentent comme criblés de petits points disposés suivant des lignes parallèles horizontales, ou plus rarement un peu obliques (*fig.* 102). Ces vaisseaux présentent la forme d'un cylindre sur la surface duquel se dessinent des cercles dépourvus de points, un peu obliques ou plus ordinairement horizontaux, placés à des intervalles plus ou moins rapprochés et en général égaux. Ces cercles ont le même diamètre que le reste du tube, mais quelquefois un diamètre un peu moindre : il en résulte alors une suite d'étranglements de distance en distance; ces étranglements correspondent quelquefois à un petit repli circulaire, placé à l'intérieur. Les ponctuations sont les places où la membrane externe reste à nu.

Fig. 102.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES VAISSEAUX LATICIFÈRES.

Les vaisseaux laticifères ont reçu ce nom ou celui de *vaisseaux propres*, parce qu'ils contiennent le *suc propre* ou *latex*. Ce sont des tubes membraneux communiquant librement entre eux par des branches transversales,

de manière que leur ensemble dessine un vaste réseau (*fig.* 103, 104). En recherchant ces vaisseaux sur des tissus extrêmement jeunes, on reconnaît que ce sont dans l'origine de simples lacunes bornées par les cellules mêmes entre lesquelles elles s'étendent, et présentent en conséquence, au lieu d'un canal cylindrique, une alternative de rétrécissements et de dilatations correspondant aux saillies de ces mêmes cellules et à leurs interstices. Elles sont alors dépourvues de paroi propre, et c'est plus tard seulement que le suc qu'elles contiennent paraît déposer une couche qui, tapissant ces saillies et comblant ces interstices, circonscrit une cavité cylindrique et constitue cette paroi en se solidifiant. Or les lacunes sont souvent dans diverses directions et communiquent les unes avec les autres : de là le réseau qu'ont coutume de dessiner définitivement les vaisseaux laticifères. Ce mode de formation et cette disposition réticulée les distinguent donc éminemment, ainsi que l'imperforation de leur paroi, dans l'épaisseur de laquelle on n'observe pas les intervalles amincis, et laissant la membrane primitive à nu, sous forme de branches, de raies, ou de points, signalée dans les autres vaisseaux, les fibres et les utricules. Cette paroi, mince d'abord, s'épaissit en vieillissant; quelques observateurs ont cru y reconnaître une succession de couches.

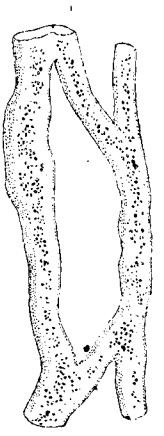


Fig. 103.

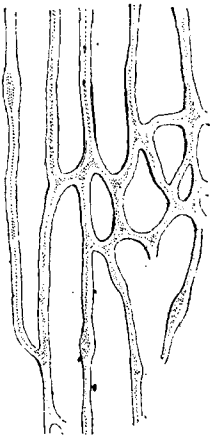


Fig. 104.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES VAISSEAUX ET DES TRACHÉES.

Les vaisseaux et les trachées se rapprochent beaucoup par leur composition chimique des fibres et des cellules ligneuses.

Dans les premiers moments de leur développement, ces organes paraissent formés presque exclusivement par de la vasculose insoluble dans l'acide sulfurique, et soluble dans l'acide azotique et dans les hypochlorites; plus tard, les couches de matières cellulosiques semblent s'ajouter aux membranes formées de vasculose: ces principes immédiats se trouvent donc associés comme dans les fibres et les cellules des rayons médullaires.

NUCLÉUS ET PROTOPLASMA.

Le *nucléus* est un petit corps lenticulaire ou sphérique, qui constitue

le noyau de la cellule. Il a reçu également le nom de *cytoblaste* et celui de *phacocyste*. Il constitue ordinairement un amas de granulés remplissant d'abord la plus grande cavité de la cellule (*fig.* 105), mais qui, à mesure que la cellule se développe, n'augmente pas dans la même proportion qu'elle, n'en occupe plus tard que le centre ou se trouve rejeté sur le côté, et finit, dans un grand nombre de cas, par se dissoudre et disparaître entièrement. Sa grandeur absolue varie entre 0,0024 à 0,0594 de millimètre.

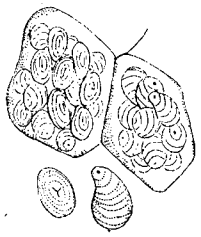


Fig. 105.

Il est ordinairement jaunâtre, quelquefois un peu foncé; d'autres fois, au contraire, d'une transparence qui permet à peine de le distinguer.

Dans son état parfait, il présente à son intérieur un ou deux, plus rarement trois petits corps bien dessinés, auxquels on a donné le nom de *nucléoles*.

Le *protoplasma* est le fluide visqueux, trouble, de couleur blanchâtre, mêlé de petits grains, qui entoure le nucléus dans la cellule.

Quand par suite de l'accroissance de la cavité cellulaire, le protoplasma ne peut plus la remplir, il se creuse de petites vacuoles, ou se distend en filaments irréguliers qui vont du nucléus à la paroi. Il finit par empâter, soit les autres corps qui se sont formés dans la cellule, soit les parois avec lesquelles il se confond en les incrustant, et ne se laisse distinguer qu'à l'aide des réactifs, qui le font apparaître comme une couche intérieure d'une couleur différente.

La teinture d'iode colore le nucléus en brun jaunâtre.

RAPHIDES.

Il est très-fréquent de trouver des cristallisations dans l'intérieur des cellules, où leur présence n'a rien qui doive étonner. En effet, il se forme, par l'acte même de la végétation, dans les organes de la plante, un certain nombre d'acides particuliers (acides oxalique, malique, etc.); en outre, elle puise l'acide carbonique dissous dans l'eau de l'atmosphère et de la terre; d'une autre part, le sol tient en dissolution des alcalis, tels que la chaux, la potasse, qui sont absorbés et circulent avec la sève. Ces diverses solutions doivent fréquemment venir à se concentrer dans les cavités de la plante; si les corps qu'elles contiennent ont suffisamment d'affinité l'un pour l'autre, il pourra se former des combinaisons cristallines. Il semble au premier coup d'œil que ce soit là une opération purement chimique qui a lieu dans l'intérieur des cellules, comme elle aurait lieu dans tout récipient où ces mêmes dissolutions se trouveraient mélangées en repos; et quand on trouve les cristaux d'autant plus multipliés que le parenchyme est plus âgé, et que son activité vitale est plus affaiblie, on est confirmé dans cette idée que leur formation

est du domaine des forces inorganiques et non de celles de la vie. Cependant plusieurs considérations viennent à l'appui de l'opinion contraire, et surtout l'observation faite par M. Payen, que les cristaux ne se forment pas et ne flottent pas librement dans l'utricule, mais qu'il existe un appareil particulier, bien organisé, qui les produit et les contient. D'un point de la paroi de ces utricules part un cordon composé lui-même de cellules plus petites, et qui porte une masse qu'on peut reconnaître pour un tissu cellulaire très-fin et comme à l'état naissant. C'est plus tard dans l'intérieur des petites cellules de cette masse, ainsi suspendue, que se dépose et cristallise la substance minérale, comme dans une gangue ; et ce sont elles qui semblent en déterminer les limites et la forme : de telle sorte qu'un même sel, l'oxalate de chaux par exemple, peut cristalliser dans les végétaux sous plusieurs formes tout à fait différentes, dues aux différences de l'appareil où s'opère la cristallisation. On avait vu la masse cellulaire avant la cristallisation du sel; on peut la voir après, plus développée dans ses formes, en dissolvant le sel par un réactif qui n'attaque pas le tissu. Sans l'emploi de ce moyen, le tissu organique qui enveloppe le cristal échappe à la vue par la ténuité de ses membranes appliquées intimement sur les surfaces cristallines.

Quelquefois une même cellule ne contient qu'un seul cristal ou qu'un petit nombre de cristaux, et alors leur volume, assez considérable, permet de déterminer nettement leur forme. Mais plus souvent, ils y sont réunis en grande quantité, et leur petitesse rend leur détermination fort difficile et incertaine. Alors, en général, ils se groupent suivant deux dispositions différentes, ou en rayonnant d'un centre commun, ou parallèlement les uns aux autres. Dans le premier cas, ils sont ordinairement plus gros et plus courts, et leur agglomération figure une sorte de noyau sphérique ou ovoïde (*fig.* 106), tout hérissé de pointes ; dans le second cas, ils ont (*fig.* 107) l'apparence d'un faisceau de fines aiguilles, que l'examen microscopique fait généralement reconnaître pour de longs prismes à quatre faces terminées à chaque extrémité par une pyramide. Ce sont ces aiguilles qui, prises d'abord pour un organe végétal, une sorte de poil, avaient reçu le nom de *raphides*.

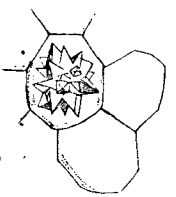


Fig. 106.

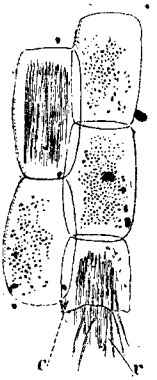


Fig. 107.

III.—DIFFÉRENTES PARTIES DES VÉGÉTAUX CONSIDÉRÉES AU POINT DE VUE ANATOMIQUE ET CHIMIQUE.

ANALYSE IMMÉDIATE DES DIFFÉRENTES PARTIES QUI COMPOSENT UN VÉGÉTAL.

Après avoir étudié les principes immédiats qui forment les tissus des végétaux, et déterminé la composition des organes élémentaires, nous appliquerons les connaissances précédentes à l'analyse immédiate des différentes parties qui composent un végétal, telles que la tige, les racines, les feuilles, les fleurs, le pollen et les fruits, en la faisant également précéder de la description anatomique.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DE LA TIGE DES PLANTES DICOTYLÉDONÉES.

Pendant la germination, un peu plus tôt, un peu plus tard, quelques cellules commencent à s'allonger en fibres, à s'organiser en vaisseaux, et on les voit (*fig.* 108), en se multipliant, se grouper en plusieurs faisceaux qui, considérés ensemble, sont disposés régulièrement en un cercle. Celui-ci entoure un cercle central entièrement cellulaire, qui est la moelle *m*, et se trouve entouré lui-même d'une zone extérieure de cellules qui appartiendra à l'écorce; les faisceaux formés par les trachées *t* sont séparés l'un de l'autre par des bandes *rm* de tissu cellulaire qui établissent la communication entre celui de la moelle et celui de l'écorce, bandes qui sont les premiers *rayons médullaires*. Après quelque temps les faisceaux sont assez multipliés et rapprochés pour former un cercle continu que les rayons médullaires traversent sous la forme de lignes très-fines. La tige se présente alors comme composée de dedans en dehors par : 1° le parenchyme de la moelle, 2° le cercle fibro-vasculaire, 3° le parenchyme cortical, 4° l'épiderme.

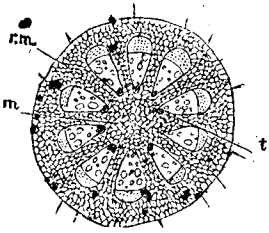


Fig. 108.

La tige des plantes dites herbacées, celles qui ne vivent qu'une année, s'arrête en général à ce terme ou même à l'un des états précédents. La proportion de la moelle et des rayons médullaires y est ordinairement très-grande par rapport à la partie fibro-vasculaire.

La tige des plantes ligneuses, celles qui vivent plusieurs années, subit des changements ultérieurs.

Nous allons examiner en détail ces diverses modifications, en les étudiant sur une tranche horizontale de la tige du melon qui ne vit qu'un an, et sur une tranche d'érable à deux époques différentes de son existence.

Le faisceau de la tige de melon que représente la figure 109 se montre cerné complétement par du tissu cellulaire, qui prend, selon les régions qu'il occupe, le nom de *moelle centrale, m*, de *moelle corticale, pc*, et de *rayons médullaires, rm*. En observant la composition des tissus à partir de la moelle centrale, on trouve : 1° des trachées déroulables *t* et des fibres d'un blanc mat, à parois épaisses; 2° des fibres *f* à parois moins épaisses, et par conséquent à cavité plus grande, arrangées par séries et constituant dans leur ensemble environ la moitié du faisceau : parmi elles se voient des vaisseaux annulaires rouges, ponctués, *vp*, reconnaissables, les derniers surtout, au calibre de leurs parois; un tissu cellulaire verdâtre *c*; des fibres à parois épaisses *l*, analogues à celles qui avoisinent la moelle centrale, mais plus abondantes que ces dernières; quelques vaisseaux ramifiés *vl*, à parois lisses (vaisseaux laticifères); la moelle corticale *pc*, recouverte par une pellicule *c*, qui n'est autre chose que l'épiderme revêtu de la cuticule.

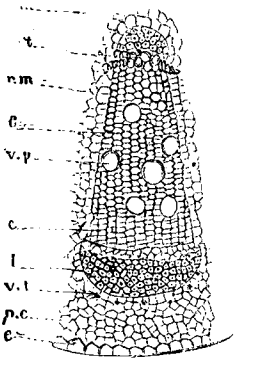


Fig. 109.

L'examen d'un vaisseau fibro-vasculaire, pris sur un rameau d'érable d'une année, présente la même organisation que la tige de melon; on outre la partie située en dehors du cambium *c* (*fig.* 110), et qui constitue l'écorce; la moelle corticale *pc* est doublée extérieurement d'une couche de cellules *s* serrées en forme de cubes ou de tables, offrant une couleur blanche ou brune, et se distinguant nettement des cellules de la moelle corticale, lesquelles sont polyédriques, colorées par des granules verts, et séparées par de nombreux méats. Cette enveloppe, plus extérieure que la moelle corticale, a reçu le nom de *suber* (liége), parce que dans certains arbres elle prend un développement considérable; elle forme la substance connue sous le nom de *liége*.

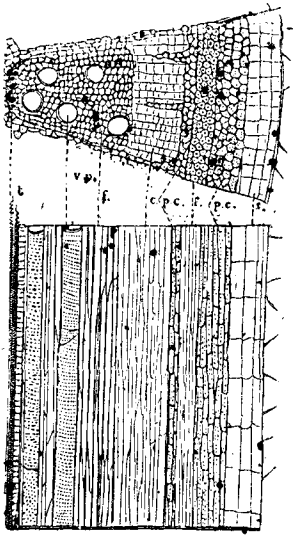


Fig. 110.

En considérant dans son ensemble une coupe horizontale de la tige, nous trouvons que les trachées et les fibres avoisinant la moelle centrale forment avec les faisceaux voisins un cercle interrompu par les rayons médullaires, qui a reçu le nom collectif d'*étui médullaire*. Les fibres situées en dehors de l'étui sont dites *fibres ligneuses;* les fibres plus extérieures, séparées des précédentes par une zone celluleuse, et analogues à celles de l'étui médullaire, ont reçu le nom de *fibres corticales* ou *liber;* enfin la zone cellu-

leuse qui sépare les fibres corticales des fibres ligneuses, se nomme le *cambium*.

La seconde année, le cambium forme de nouveaux organes; le tissu gélatineux qui le constituait, et qui figurait une zone circulaire entre le bois et l'écorce, offre les changements suivants. En dehors des fibres ligneuses et des gros vaisseaux qui s'y entremêlent, *vp* (*fig.* 111), se forme

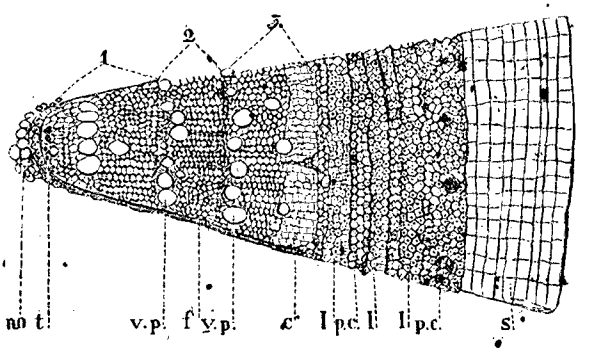


Fig. 114.

une couche nouvelle ayant la même composition, 2, *vp*, *f*. En dedans des fibres du liber et de la moelle corticale, se forme aussi une nouvelle couche absolument semblable; ces couches se moulent sur les plus anciennes, et la zone du cambium *c* qui s'est transformée pour les produire dans tous les points où elle était en contact avec des couches de même nature, conserve son organisation celluleuse dans la portion qui correspond aux cellules des rayons médullaires, de sorte que ceux-ci se continuent sans interruption de la moelle centrale *no* à la couche corticale *pc*, *l*. Chaque faisceau primitif était donc, dès le principe, dédoublé par une couche de cambium en deux faisceaux partiels, dont l'un appartient au bois et l'autre à l'écorce; à chacun de ces faisceaux partiels vient s'ajouter, par suite de la transformation du cambium, un faisceau semblable, et entre les deux faisceaux nouvellement formés existe une autre couche de cambium qui, la troisième année, 3, produira en dedans des fibres ligneuses et de gros vaisseaux *vp*, en dehors du liber et de la moelle corticale, et ainsi de suite chaque année.

Moelle.

Le parenchyme dont la moelle était exclusivement formée se trouve plus tard séparé par le développement du cercle ligneux en deux régions, dont l'une, centrale, prend le nom de *moelle*, composée de cellules qui, du centre à la circonférence, vont en diminuant de volume en même temps qu'elles prennent une couleur verte de plus en plus foncée. Celles-ci sont gorgées de sucs abondants, qui manquent au contraire dans celles du milieu, et à ces différents caractères il est aisé de reconnaître qu'elles

ont une vie beaucoup plus énergique lorsqu'elles sont plus jeunes. Peu à peu cette énergie s'affaiblit, et au delà de la première année la moelle a pris ordinairement une couleur, une forme souvent blanche, d'autres fois d'une teinte un peu différente. Les cellules dont le volume va diminuant du dedans en dehors ne contiennent plus que de l'air, et la vie y paraît suspendue; souvent même elles se rompent, et des lacunes plus ou moins considérables se montrent au centre; ce qui s'observe même quelquefois avant ce terme, notamment dans les plantes annuelles à moelle très-large et à végétation très rapide. Le diamètre de la moelle peut varier également, et cela dans deux rameaux qui en ont un égal. Par la multiplication des cellules et par l'augmentation de chacune, la moelle doit s'élargir, et plus tard, quand les faisceaux ligneux se développent à leur tour, ils peuvent de même s'étendre dans tous les sens, et par leur extension en dedans refouler un peu la moelle. Mais il arrive un moment où l'équilibre est établi, et dès lors son volume reste fixe, ce qu'il est aisé de voir en le comparant sur de vieux troncs et de jeunes branches de sureau.

Bois.

La première couche de bois se compose donc de faisceaux fibro-vasculaires disposés en cercle autour de la moelle; ils sont séparés l'un de l'autre par des bandes assez larges de tissu cellulaire étendues en manière de rayons de la moelle à l'écorce; plus tard de nouveaux rayons se développent dans l'épaisseur de ces rayons et augmentent leur nombre aux dépens de leur largeur; enfin, ces faisceaux, par leur multiplication et par l'augmentation de leur volume total, résultant de celle qu'éprouve en particulier le volume de chacun des organes élémentaires dont ils sont composés, finissent par se rapprocher et presque par se toucher en réduisant les rayons qu'ils séparent à des lames extrêmement minces; ils forment ainsi un cercle ligneux. Ce cercle, dans sa partie interne, qui a reçu le nom d'*étui médullaire*, a une structure particulière; il présente là, et non autre part, un amas de trachées déroulables. Cet étui se moule sur la moelle, ou plutôt la moelle se moule sur lui; et les angles rentrants qu'elle présente toujours dans les premiers temps, et qui persistent dans certaines tiges, correspondent à autant d'angles saillants qui forment le bord interne de chacun des faisceaux. L'étui médullaire est la partie du bois qui subit le moins de changements. Ses trachées conservent le volume qu'elles ont acquis de bonne heure, et elles peuvent se dérouler même dans les tiges assez vieilles. Tout le reste du cercle ligneux, et c'est sa plus grande portion, est composé de fibres et de vaisseaux d'un autre ordre, annulaires, rayés ou ponctués, d'un diamètre en général beaucoup plus grand. Là s'arrête le développement des végétaux herbacés. Dans les plantes ligneuses, chaque année, entre le bois et l'écorce, dont l'intervalle est rempli de cambium, il se forme une

couche de bois moulée sur la précédente (*fig.* 112). Il est donc clair que le nombre des couches représente celui des années qu'a vécu l'arbre, que son âge se trouve inscrit sur sa tranche. Mais comment ces couches, composées des mêmes éléments, peuvent-elles être distinguées entre elles? C'est parce que dans chacune les éléments divers ne sont pas disséminés uniformément dans toute l'épaisseur, mais se distribuent d'une certaine manière constante. Qu'on prenne, par exemple, une bûche de chêne ou d'orme, et qu'après avoir coupé nettement une certaine portion de la surface de la tranche, on examine ses zones, on verra que le bord interne de chacune est dessiné par une ou plusieurs lignes de petits trous qui manquent dans tout le reste de la zone. Ce sont les ouvertures d'autant de gros vaisseaux qui se trouvent seulement vers ce bord interne, tandis que la couche est formée plus en dehors par des fibres serrées, à parois assez épaisses pour

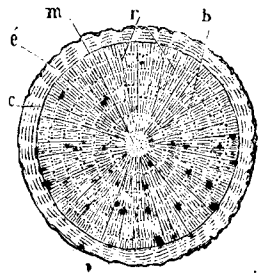


Fig. 112.

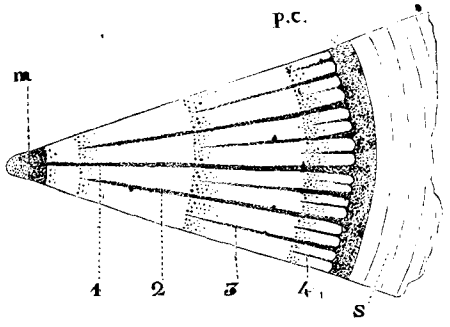


Fig. 113.

paraître pleines et pour que le canal qui les parcourt dans leur longueur échappe à l'œil nu. Le nombre des faisceaux ligneux augmente parce qu'il s'en développe de nouveaux dans l'intervalle cellulaire, d'abord large, qui les sépare, et qui a servi d'origine aux rayons médullaires. Ces faisceaux se multiplient plus tard d'après un autre mode, pour ainsi dire inverse, puisque ce sont des rayons médullaires nouveaux qu'on voit s'interposer aux éléments ligneux. Mais le faisceau nouveau, ainsi appliqué sur l'ancien, n'est pas simplement comme lui; il est double ou triple, coupé ainsi en plusieurs par des rangées cellulaires qui commencent de nouveaux rayons, 1, 2, 3, 4 (*fig.* 113), différents des rayons 1 en ce qu'ils ne partent pas du centre *m*. Dans la nouvelle zone, plus grande que celles qui l'ont précédée, puisqu'elle leur est extérieure et concentrique, il est formé naturellement d'un plus grand nombre de faisceaux et de rayons interposés.

L'accroissement de chaque zone s'achève dans le courant de l'année : étendue jusqu'à une certaine limite, elle s'y arrête, et pose ainsi une base fixe sur laquelle s'appuiera la zone de l'année suivante. Les changements ultérieurs qu'elle subit ne dépendent plus que de ceux qui se passent

dans l'intérieur de ses organes élémentaires. Jeunes, leurs cavités, revêtues de parois plus minces, étaient toutes remplies de sucs liquides. A mesure que la plante vieillit, la proportion des liquides diminue relativement aux solides, tant parce que les parois de chaque organe s'accroissent par l'addition de couches emboîtées les unes dans les autres, que parce que les matières contenues, par suite de l'évaporation de leur partie fluide ou de nouvelles combinaisons chimiques, s'épaississent et durcissent de plus en plus. Puisque c'est l'âge qui amène ces modifications, elles devront être beaucoup plus avancées dans les cercles les plus intérieurs, dont le tissu sera plus plein, plus dur, plus sec, que dans les extérieurs. Dans les bois colorés, c'est le centre qui le sera d'abord, et la coloration ira comme la dureté, en s'avançant vers la circonférence. C'est de là qu'est venue dans beaucoup de bois la distinction de deux portions : 1° l'une, extérieure, qui conserve encore les qualités du jeune bois, c'est-à-dire qui reste imprégnée des sucs liquides auxquels elle est perméable, plus tendre par conséquent et pâle ou blanche, ce qui lui a fait donner le nom d'*aubier* (*alburnum*); 2° l'autre, intérieure, desséchée, durcie et colorée, qu'on nomme vulgairement le *cœur* ou *bois parfait*.

Rayons médullaires.

Les rayons médullaires qui, existant dès l'origine de la tige, se continuent sans interruption de la moelle à l'écorce, ont été nommés *grands rayons* (*fig.* 114); ceux qui ne se sont montrés que dans les années suivantes, et ont leur point de départ dans les couches correspondant à ces années, ont été nommés *petits rayons*. Ceux-ci se présentent même dans les bois où la distinction des couches n'est pas manifeste; et indiquent ainsi, quoique obscurément, des formations successives que l'homogénéité de toute la masse ligneuse ne permet pas d'apercevoir autrement.

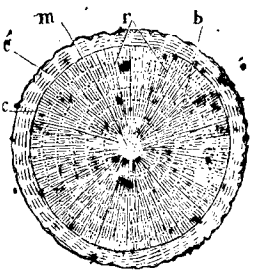


Fig. 114.

C'est vers la périphérie du bois, et par conséquent dans la partie où ils se trouvent en rapport avec le système cortical, que les rayons offrent souvent le plus de largeur; c'est là aussi que leur vitalité paraît la plus active. Elle paraît s'éteindre peu à peu dans le cœur du bois, à la couleur duquel leurs cellules participent et contribuent même notablement; tandis que dans l'aubier, et surtout près de sa circonférence, ils sont remplis de fécule ou de sucs liquides suivant la saison, et souvent colorés en vert par la chlorophylle.

Écorce.

Dans les premiers temps, le système cortical ne se distingue pas du ligneux; un peu plus tard dans chacun des faisceaux développés en cercle

autour de la moelle, une mince ligne d'un tissu demi-fluide, le cambium, dessine elle-même un arc qui sépare ce faisceau en deux parties inégales, l'extérieure, appartenant à l'écorce, beaucoup plus étroite que l'intérieure, appartenant au bois; toute la zone cellulaire qui est en dehors des faisceaux forme le parenchyme cortical, dans lequel on peut distinguer, outre l'épiderme, deux modifications bien distinctes, l'enveloppe subéreuse et l'enveloppe cellulaire; enfin dans cette enveloppe circulent de nombreux vaisseaux laticifères entremêlés aux faisceaux de fibres corticales. L'écorce, comme le système ligneux, offre donc une portion cellulaire et une portion fibro-vasculaire. Mais ici il y a inversion et dans la situation et dans la proportion relative des parties, car le parenchyme, cette sorte de moelle de l'écorce, occupe son pourtour, et elle offre un développement plus grand, des formes plus variées que les faisceaux fibro-vasculaires, tandis qu'au contraire, dans le bois, ces faisceaux sont beaucoup plus développés et beaucoup moins simples que la moelle. Chaque année il se forme une couche d'écorce en même temps qu'une de bois; et tandis que les zones de bois restent immobiles, la nouvelle couche ligneuse s'adaptant sur une plus ancienne qu'elle vient recouvrir, les zones d'écorce sont incessamment repoussées en dehors, pour faire place à d'autres plus jeunes, et surtout aux nouvelles couches ligneuses qui se forment au dedans d'elles. Une fois qu'elles ont atteint tout le développement dont elles sont susceptibles, ne pouvant pas se prêter à une extension indéfinie, elles subissent nécessairement des altérations plus ou moins graves qui sont d'ailleurs augmentées par leur position extérieure; elles se fendent dans divers sens, se détachent par plaques ou par lames, et cela dans l'ordre de leur formation, les plus anciennes et les plus extérieures s'altérant aussi les premières.

L'épiderme est la partie de l'écorce qui doit, par la distension résultant de l'accroissement progressif de la tige et l'action des agents extérieurs, disparaître aussi la première. Son existence est en effet tout à fait temporaire; il finit un peu plus tôt, un peu plus tard, par se fendre, se morceler, se dessécher et se détruire.

Sous lui se trouvent d'autres couches cellulaires :

1° La *couche* ou *enveloppe subéreuse*, ainsi nommée parce que c'est elle qui, dans quelques arbres, constitue la substance vulgairement connue sous le nom de *liége* (*suber*), appelée aussi par quelques naturalistes *epiphlœum* (ἐπὶ, sur; φλοιὸς, écorce), à cause de sa position superficielle. On l'aperçoit d'abord sous l'épiderme, formant une ou plusieurs rangées de cellules cubiques ou plus souvent allongées dans le sens horizontal, intimement unies ensemble, ne renfermant jamais de granules à l'intérieur, ayant des parois minces, d'abord incolores, plus tard souvent colorées en brun. Quelquefois ces rangées se trouvent séparées par d'autres, composées de cellules plus comprimées et tabulaires. Tantôt ces rangées de nature différente se développent concurremment; ailleurs ce sont les unes plus que les autres, et c'est dans le cas où les premières

se développent exclusivement qu'il y a production de liége, comme dans l'espèce de chêne désignée sous ce nom ; ou bien ni les unes ni les autres ne prennent de développement.

2° *Enveloppe cellulaire.* Cette enveloppe est appelée aussi *couche verte* ou *herbacée*, à cause de sa couleur la plus ordinaire; *mesophlœum* (μέσος, qui est au milieu ; φλοιὸς, écorce), à cause de sa position au milieu de la couche corticale.

Elle se distingue en effet de la couche subéreuse qui l'entoure par la chlorophylle qui remplit et teint en vert ses cellules polyédriques à parois plus épaisses, plus lâchement unies, et laissant en conséquence entre elles des méats ou souvent des lacunes. Au milieu des cellules vertes, on en trouve assez fréquemment qui renferment des cristallisations.

Il existe souvent, sur la surface des jeunes écorces, de petites taches de forme variable, ordinairement allongées suivant l'axe de la tige, et qui forment une légère saillie ; elles ont reçu le nom de *lenticelles*. Elles croissent en même temps que la tige, mais plus en saillie qu'en longueur, de sorte qu'elles tendent toujours à s'élargir davantage. Elles sont constituées par une excroissance de l'enveloppe cellulaire, qui, repoussant en dehors et faisant crever les parties qui la recouvrent, a fini par former une petite proéminence. L'enveloppe subéreuse qu'elle traverse, la suit un peu et forme son contour. Au moyen des nombreuses lenticelles parsemées sur sa surface, l'écorce peut mettre ainsi ses couches les plus intérieures en rapport avec l'air, après que les stomates ont cessé leurs fonctions.

Fibres corticales ou liber.

Les fibres corticales forment des faisceaux placés vis-à-vis de ceux du bois, séparés d'eux souvent par une mince lame de l'enveloppe cellulaire, toujours plus tard par une couche d'utricules appartenant au cambium. Ces fibres, d'un blanc brillant, sont plus longues et plus grêles que les ligneuses. Leurs parois, en vieillissant, deviennent très-épaisses et ponctuées par la formation de couches à leur intérieur. Ce sont elles qui offrent le plus de ténacité parmi toutes celles du végétal, et qui par là, dans beaucoup de plantes, rendent à l'homme des services importants, en lui fournissant les matériaux de ses cordages, de ses fils et de ses tissus les plus solides, en même temps que la ténacité des fibres permet de leur laisser souvent toute leur finesse : tels sont le chanvre et le lin, dont nous nous occuperons plus loin.

Des rayons médullaires qui contiennent en général ceux du système ligneux, mais restent plus larges, et composés naturellement de cellules moins pressées et moins unies, séparent les faisceaux corticaux dont l'ensemble constitue une zone concentrique à la zone ligneuse. Comme dans le bois, tantôt les faisceaux marchent suivant une direction rectiligne, et alors leurs rayons, formant des lames également droites,

continuent à s'interposer entre deux faisceaux voisins d'un bout de la tige à l'autre ; tantôt leur marche est flexueuse, et alors, se rapprochant alternativement de leurs voisins de droite et de gauche, ils les touchent et se confondent avec eux pour s'en séparer de nouveau, interrompant ainsi les rayons médullaires, qui ne forment plus que des plaques courtes, et constituant par leurs fréquentes anastomoses un réseau dont les mailles sont remplies par ces rayons. Chaque couche de ces fibres corticales représente une sorte de toile d'un tissu lâche. L'ensemble des couches de plusieurs années, dont chacune peut se subdiviser elle-même en plusieurs autres plus minces, si ces fibres se sont formées par des rangées régulières, a été comparé à un livre dont toutes les couches diverses forment les feuillets, et de là le nom de *liber* sous lequel les fibres corticales sont le plus ordinairement désignées. Quelques botanistes leur ont donné celui d'*endophlœum* (ἔνδον, en dedans; φλοιὸς, écorce), parce que c'est la portion de l'écorce la plus intérieure.

Les feuillets produits d'années différentes sont, comme quelquefois les couches annuelles du bois, séparés entre eux par des zones utriculaires dépendant de l'enveloppe cellulaire dans l'épaisseur de laquelle se sont formés les faisceaux fibreux.

Il est clair que l'accroissement progressif de la tige doit déterminer la distension proportionnelle des feuilles de liber dont les vaisseaux vont ainsi toujours en s'écartant, et par suite en s'élargissant. Les rayons, par la multiplication des cellules qui les composent, se dilatent dans la même proportion, tant que le tissu reste vivant, et continuent ainsi à les remplir.

En effet, le système parenchymateux de l'écorce conserve une vitalité très-active, et la production de cellules nouvelles y a sans cesse lieu, non pas sur un point seulement, mais sur plusieurs à la fois, puisque, indépendamment de la formation annuelle d'une couche du liber et des utricules qui l'entourent immédiatement, il peut y avoir un accroissement de l'enveloppe subéreuse ; et tous ces développements paraissent marcher l'un indépendant de l'autre.

En même temps, une destruction continuelle des parties extérieures de l'écorce a lieu, et cette portion, rejetée en dehors et enfin détachée, peut comprendre une plus ou moins grande épaisseur des couches corticales, suivant que le développement a lieu dans telle ou telle de ces couches, de telle sorte que ce soit la subéreuse, la cellulaire ou la fibreuse qui se trouve former l'enveloppe la plus extérieure où se conserve la vie. M. Mohl a montré que ce détachement d'une certaine portion de l'écorce est toujours précédé de la formation de lames continues ou interrompues par plaques et composées de cellules tabulaires. Ces lames sous-jacentes à celles qui cessent de végéter et délimitant ainsi le mort d'avec le vif, se trouvent donc constituer, après la chute de l'épiderme et d'une certaine portion du tissu cortical, l'enveloppe

superficielle de celle qui persiste, à laquelle il a proposé de donner le nom de *périderme*, nom qui exprime assez bien sa situation intérieure, par rapport à l'ensemble de l'écorce ou derme.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DE LA TIGE DES PLANTES MONOCOTYLÉDONÉES.

Comme le dicotylédoné, l'embryon monocotylédoné est entièrement composé de tissu cellulaire, dont une couche extérieure, d'une forme un peu différente du reste, constitue l'épiderme, jusque vers l'époque de la maturité, et en général jusqu'à la germination. Ce n'est qu'alors qu'on y voit apparaître des fibres et des faisceaux qui se groupent en faisceaux. Ceux-ci sont d'abord disposés en cercle, et jusque-là rien ne distingue nettement cette petite tige de celle qui proviendrait d'un embryon dicotylédoné.

Mais à mesure que la tige augmente en se couvrant de feuilles plus nombreuses, et que, par suite, les faisceaux se multiplient dans son intérieur, on y remarque une disposition différente de celle qu'ils affectent dans les dicotylédones, où, rangés en un cercle, ils finissent par se rapprocher, se toucher et former un anneau ligneux, coupé seulement par des lignes et des rayons médullaires. En examinant sous le microscope le faisceau le plus développé d'une monocotylédonée (*fig.* 115), on trouve, en partant de la région qui regarde le centre de la tige, des fibres épaisses, analogues à celles du liber *l*, des trachées *t*; puis au milieu des cellules *p*, dont quelques-unes s'allongent et s'épaississent en fibres, se montrent les ouvertures de vaisseaux rayés ou ponctués *vp*; la région du faisceau qui regarde la circonférence de la tige est formée de fibres épaisses *l*, en dehors et au milieu desquelles se ramifient des vaisseaux laticifères *vl*.

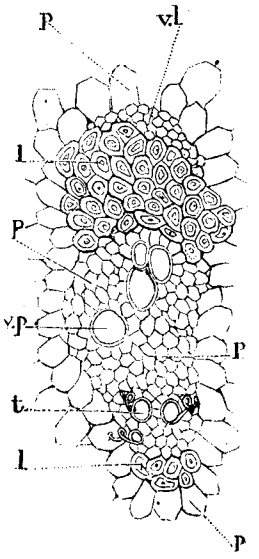


Fig. 115.

Mais si les faisceaux, considérés individuellement, ne diffèrent pas de ceux d'une tige de monocotylédonée âgée d'un an, leur ensemble présente une différence très-importante (*fig.* 116). Ils ne sont point groupés circulairement et disposés en zones concentriques comme ceux des dicotylédonées; chacun d'eux est un îlot *f* séparé de ses voisins, non par des rayons médullaires, mais par une enceinte irrégulière de moelle *m*, où les faisceaux sont dispersés et peuvent se multiplier sans être entravés par des pressions latérales.

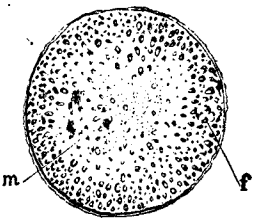


Fig. 116.

Chacun d'eux est isolé et reste simple ; à aucune époque il ne se développe entre son système cortical et son système ligneux une couche de cambium destinée à s'organiser et à former de nombreux faisceaux. L'examen des faisceaux fibro-vasculaires dans une tranche longitudinale de la tige ligneuse de monocotylédonée (*fig.* 117) indique une différence bien plus prononcée entre ces deux classes de végétaux : chaque faisceau *fv*, observé de haut en bas, à partir du point de la tige où il entre dans une feuille, descend d'abord obliquement vers le centre de la tige, ensuite verticalement, puis obliquement encore vers la circonférence ; chemin faisant, il croise successivement tous les faisceaux situés au dessous de lui et les plus anciens, et il se place en dehors d'eux.

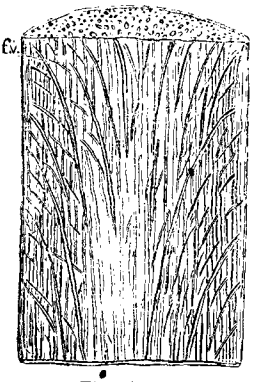


Fig. 117.

La grande différence qui existe entre ces deux classes de végétaux a été formulée de la manière suivante par Desfontaines : « *D'après la structure interne des tiges, les végétaux se divisent en deux grandes classes :* 1° *Ceux qui n'ont pas de couches concentriques distinctes, dont la solidité décroît de la circonférence vers le centre ; où la moelle est interposée entre les faisceaux fibreux, sans prolongements médullaires, en rayons divergents : les monocotylédons.* 2° *Ceux qui ont des couches concentriques distinctes, dont la solidité décroît du centre vers la circonférence ; où la moelle est renfermée dans un canal longitudinal avec des prolongements médullaires en rayons divergents : les dicotylédons.* »

CARACTÈRES ANATOMIQUES DE LA TIGE DES PLANTES ACOTYLÉDONÉES.

Il a été admis pendant longtemps que la structure intérieure de la tige des acotylédonées était celle des monocotylédonées ; mais une coupe transversale de la tige d'une fougère en arbre (*fig.* 118) montre des faisceaux fibro-vasculaires *f v*, de forme variée, figurant un cercle plus ou moins régulier, qui entoure un disque central jaunâtre, *m*, et est entouré lui-même par une zone de la même couleur *p* ; ce disque et cette zone sont du tissu cellulaire, et communiquent ensemble par des intervalles plus ou moins larges qui séparent les faisceaux. La zone noirâtre tout à fait extérieure, *e*, est une enveloppe qui a succédé à l'épiderme, et qui est formée par les bases des rameaux-feuilles (*frondes*), sur lesquels on peut, par une coupe transversale, observer une organisation analogue à celle

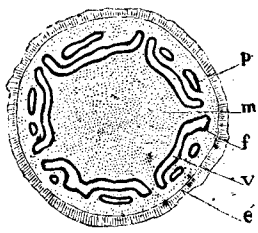


Fig. 118.

de la tige principale, et qui, quand ils s'en détachent, y laissent des cicatrices remarquables.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES TIGES DES PLANTES DICOTYLÉDONÉES, MONOCOTYLÉDONÉES ET ACOTYLÉDONÉES.

Pour déterminer la nature et même la proportion des principes immédiats qui composent une partie végétale aussi complexe qu'une tige, il est indispensable d'avoir recours d'abord aux moyens ordinaires de l'anatomie végétale, qui permettent de séparer les uns des autres les organes qui la composent. Lorsqu'on propose de faire l'analyse immédiate d'une tige, la première opération consiste donc à isoler séparément l'épiderme, les cellules subéreuses, les cellules corticales, les fibres corticales, les fibres ligneuses, les rayons médullaires, les trachées, les vaisseaux et le parenchyme de la moelle. Souvent les opérations mécaniques les plus simples suffisent pour opérer ces séparations. Mais dans quelques cas aussi la séparation présente les plus grandes difficultés; c'est ainsi qu'il est presque impossible d'étudier isolément les fibres ligneuses et les cellules des rayons médullaires. Dans ce cas alors les recherches analytiques sont plus difficiles, parce qu'elles portent sur deux organes différents.

Épiderme.

L'épiderme des tiges est formé principalement de matière grasse cireuse, de cuticule et de cellules épidermiques contenant dans leur intérieur des matières albumineuses et colorantes diverses.

Après avoir soumis l'épiderme à la dessiccation, on commence d'abord par faire agir l'éther, qui dissout complétement la substance cireuse extérieure. On peut donc ainsi en déterminer la proportion et les caractères chimiques.

Un traitement légèrement alcalin, et ensuite acide, opère la dissolution des substances albumineuses, et transforme en pectate la pectose qui pourrait exister dans les cellules épidermiques.

Par l'action des réactifs précédents les substances colorantes de l'épiderme se trouvent ainsi éliminées entièrement. On reconnaît pendant ce traitement que les substances colorantes des épidermes de tiges sont souvent identiques avec celles que l'on peut extraire des feuilles, des fleurs et des fruits. Il ne reste plus à l'état insoluble que la cuticule et les membranes que forment les cellules épidermiques.

Différentes méthodes peuvent être employées pour opérer cette séparation : en faisant réagir la potasse concentrée sur le résidu, on dissout la cuticule, et l'on isole la matière cellulosique qui constitue les parois utriculaires de l'épiderme. En employant soit l'acide sulfurique concentré, soit le réactif ammoniaco-cuivrique, on dissout au contraire la substance cellulosique et l'on met en liberté la cuticule pure.

Cellules subéreuses.

Ces cellules sont d'abord soumises à l'action des dissolvants neutres te des réactifs qui peuvent dissoudre les corps gras, les matières colorantes et les substances albumineuses. On suit exactement à cet égard toutes les indications qui ont été données d'une manière si précise par M. Chevreul. Sous ces influences, l'organisation des cellules subéreuses n'est pas encore détruite; ce tissu utriculaire est formé de subérine et de paraxylose. On sépare ces deux corps en les soumettant pendant un temps très-court à l'action de l'acide azotique, qui n'altère pas sensiblement la paraxylose, et qui transforme la subérine en acide gras soluble dans les alcalis ou dans l'éther. En faisant donc agir les alcalis sur les cellules subéreuses modifiées par l'acide azotique, on enlève les dérivés de la subérine et l'on obtient la paraxylose, qui se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique.

On peut encore opérer la séparation des deux principes immédiats qui forment essentiellement les cellules subéreuses, en employant une dissolution de potasse bouillante et très concentrée, qui dissout la subérine en lui faisant éprouver une sorte de saponification, et qui laisse la paraxylose.

Cellules corticales.

Ces membranes sont à base de paraxylose; elles forment des utricules qui contiennent de la chlorophylle, des corps gras, de la pectose et des matières azotées. On les analyse en faisant agir sur elles successivement l'éther, les alcalis, les acides, qui ne laissent à l'état insoluble que la paraxylose. Cette dernière substance modifiée par les réactifs, se dissout alors sans résidu dans le réactif ammoniaco-cuivrique.

Fibres corticales.

Ces organes sont formés presque exclusivement par de la xylose qui se dissout immédiatement dans le réactif cuivrique.

Fibres ligneuses, rayons médullaires, trachées et vaisseaux.

Ces organes paraissent constitués de la même manière; ils sont formés extérieurement par l'exofibrose, l'exomédullose et la vasculose; intérieurement par des substances cellulosiques; on les analyse donc par les mêmes méthodes. On isole les corps cellulosiques des corps épiangiotiques : 1° par l'acide sulfurique concentré, qui dissout la paraxylose; 2° en faisant agir d'abord les acides, et en employant ensuite le réactif cuivrique, qui dissout la paraxylose ainsi modifiée.

On peut réciproquement mettre la paraxylose en liberté et la retirer des organes qui sont soumis à l'analyse, en employant l'acide azotique ou les hypochlorites solubles, qui agissent particulièrement sur les corps des membranes externes.

Parenchyme de la moelle.

Ce tissu, une fois purifié par les dissolvants neutres et par les acides et les alcalis étendus, se dissout entièrement dans le réactif cuivrique; il entre également en dissolution dans l'acide sulfurique concentré: on prouve ainsi qu'il est formé de paraxylose.

Tels sont les procédés très-simples que l'on peut appliquer, comme on le voit, avec certitude, à l'analyse immédiate d'une partie végétale aussi complexe que la tige.

Nous étendrons ces méthodes à l'analyse des autres parties importantes des végétaux.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES RACINES.

La *racine* est cette partie de la plante qui se dirige en sens contraire de la tige, c'est-à-dire vers l'intérieur de la terre. On appelle base son extrémité supérieure, par laquelle elle se continue avec la tige au point nommé *collet*.

L'épiderme des racines diffère par l'absence complète de stomates de celui des tiges. Il est par là, et aussi par sa forme, beaucoup moins distinct que celui du tissu cellulaire sous-jacent. Les cellules qui le forment se prolongent très-souvent en poils simples ou en papilles.

Les vaisseaux qu'on rencontre dans les racines jusque tout près de leurs extrémités sont analogues à ceux des tiges, en exceptant toutefois les trachées déroulables, qui n'ont été signalées qu'exceptionnellement et toujours avec incertitude.

Les fibres y sont aussi les mêmes.

Le tissu cellulaire s'y montre en général gorgé de sucs, et souvent la présence d'une grande quantité de fécule dans ses cavités prouve que la racine, à la fonction d'absorber et de conduire le fluide nourricier encore brut, en joint souvent une autre, celle de servir de dépôt pour la nourriture toute formée. Dans ce cas, cette portion du tissu prend souvent une grande extension, et il en résulte des renflements, soit sur une certaine étendue de la racine, soit sur une racine tout entière. Tantôt c'est le pivot de la racine qui s'épaissit; tantôt dans les racines composées toutes les branches, ou seulement quelques-unes, se renflent de distance en distance, ou en un point seulement. Ces renflements portent le nom de *tubercules*.

L'épiderme des racines diffère par l'absence constante de stomates de celui des tiges. Il est par là, et aussi par sa forme, beaucoup moins distinct que lui du tissu cellulaire sous-jacent.

Les cellules qui le forment se prolongent très-souvent en poils simples ou en papilles.

La structure interne des racines des *dicotylédonées* diffère de celle des tiges par l'absence de moelle et d'étui médullaire. Le bois, dépourvu par conséquent de trachées, forme donc l'axe de la racine.

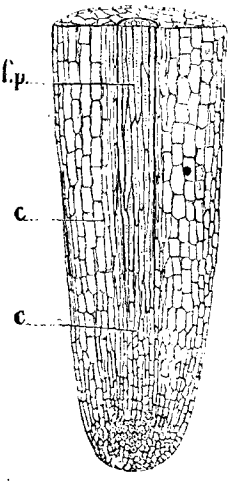


Fig. 119.

Lorsque les radicelles commencent à sortir de l'axe primaire développé par la germination, il n'y a encore de formés à l'intérieur de cet axe que peu de faisceaux fibro-vasculaires, *fp* (*fig.* 119), et l'on a remarqué que ces premiers faisceaux sont engendrés en même nombre que les séries des radicelles.

Les racines s'accroissent en épaisseur comme les tiges, formant chaque année une zone de bois et une zone d'écorce.

La structure interne des racines de monocotylédonées est la même que celle des tiges. Dans les grosses racines on trouve des faisceaux fibro-vasculaires plus ou moins nombreux et dispersés dans du parenchyme, plus rares au centre, multipliés et plus pressés vers la circonférence; et une enveloppe corticale cellulaire couvrant souvent une couche fibreuse.

Dans les petites, ces faisceaux se concentrent ou se réduisent souvent en un seul qui forme l'axe environné d'une zone cellulaire *c*, *c*. Cependant une différence se fait remarquer dans la distribution des éléments de ces faisceaux comparés à ceux des tiges; leurs vaisseaux, qui sont groupés en séries simples ou souvent partagées en V, dirigées comme des rayons par rapport à l'axe de la racine, vont en décroissant de dedans en dehors; d'autant plus petits et aussi d'autant plus tôt formés, qu'ils sont plus extérieurs dans la série; d'autant plus gros, quoique d'une formation relativement moins avancée, qu'ils sont plus intérieurs: ce qui paraît le contraire de l'agencement et du développement des vaisseaux dans les faisceaux des tiges.

Les racines des plantes acotylédonées rappellent l'organisation de la plante à laquelle elles appartiennent, purement utriculaires dans celles où la tige l'est aussi; montrant l'association des cellules aux vaisseaux dans les végétaux où elle existe également dans la tige. Elles se présentent alors sous la forme de filets plus ou moins épais, simples ou rameux, dans lesquels un faisceau fibro-vasculaire forme l'axe entouré d'une couche cellulaire que revêt une enveloppe brunâtre et noirâtre en vieillissant. Ces fibres et ces vaisseaux sont de la même nature que ceux de la tige.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES RACINES.

Au point de vue de l'analyse immédiate, on peut distinguer dans les racines l'épiderme, les fibres, les vaisseaux et le tissu cellulaire.

Épiderme.

L'épiderme des racines s'éloigne beaucoup par sa composition chimique de l'épiderme des tiges : on n'y trouve pas ces éléments protecteurs qui se trouvent à la surface des épidermes qui doivent être exposés à l'air : ainsi les épidermes des racines ne présentent à la surface ni corps cireux, ni cuticule, ni tissu subéreux proprement dit.

Les longues cellules qui forment ces épidermes sont constituées par un principe immédiat, de nature cellulosique, résistant longtemps à l'action des réactifs et présentant de grandes analogies avec celui qui forme les cellules épidermiques de la tige : on peut le considérer comme étant à base de dermose.

Il est remarquable de constater ici que les épidermes de racines, qui, au point de vue anatomique, s'éloignent des épidermes de tiges, puisqu'ils ne présentent jamais de stomates, s'en éloignent aussi au point de vue chimique, car l'analyse ne permet pas de constater dans cette partie végétale la présence de la cuticule comme dans la tige.

Fibres et vaisseaux.

Les fibres et les vaisseaux des racines présentent la même composition que ceux des tiges et s'analysent comme eux.

Tissu cellulaire.

Ce tissu est, comme on vient de le dire, gorgé de sucs et contient une quantité considérable de fécule et de pectose. Des traitements par des dissolvants neutres et à l'eau acide ou alcaline, enlèvent toutes les substances contenues dans les cellules et laissent les membranes à l'état de pureté.

Les réactifs ordinaires, et principalement la liqueur ammoniaco-cuivrique démontrent clairement que lorsque la pectose a été enlevée au moyen des alcalis, la membrane qui forme presque exclusivement ces utricules est à base de xylose.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES FEUILLES.

Les *feuilles* sont des expansions, le plus souvent plates et vertes, qui naissent du pourtour de la tige, et que tout le monde connaît sous cette forme la plus ordinaire. Leur base est l'extrémité, le plus souvent amincie, par laquelle elles se continuent avec la tige; leur sommet ou pointe l'extrémité opposée.

Les feuilles arrivées à leur complet développement sont formées des mêmes éléments que la tige, qui semblent se continuer de l'une dans les autres, des mêmes vaisseaux, des mêmes fibres et du même parenchyme,

ainsi que le représente la figure 120. Les faisceaux fibro-vasculaires *f v*, forment la partie la plus solide du limbe, sa charpente ou son squelette ; leurs intervalles sont remplis par le parenchyme. Le tout est enveloppé par l'épiderme qui continue celui de la tige.

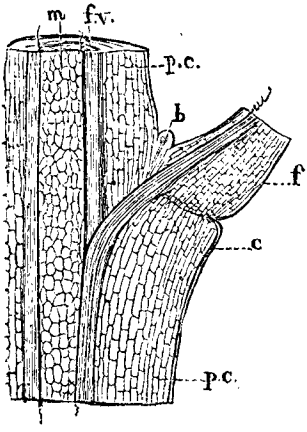


Fig. 120.

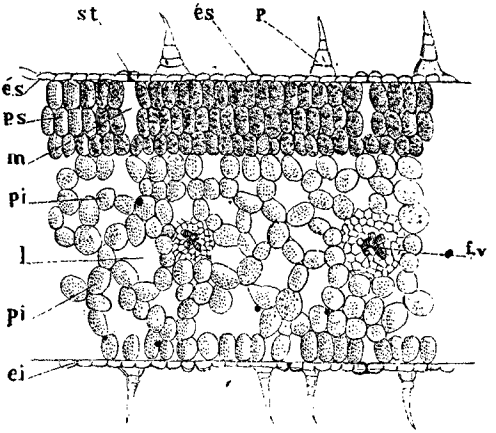


Fig. 121.

Les rapports qui s'observent dans la tige entre les diverses parties constituantes se conservent également dans la feuille (*fig.* 121).

Le faisceau fibro-vasculaire *fv* de la feuille présente, dans sa moitié tournée vers la face supérieure, d'abord des trachées, puis des vaisseaux d'un autre ordre accompagnés de fibres ; dans sa moitié tournée vers la face inférieure, des vaisseaux propres et des fibres analogues à celles du liber : de telle sorte que la partie supérieure de la feuille pourrait être comparée au bois, et l'inférieure à l'écorce.

L'épiderme offre aussi, en général, sur l'une et l'autre face des différences remarquables. Ainsi, les stomates *s t* sont beaucoup plus abondants sur l'inférieure que sur la supérieure. La première présente, en outre, des poils *p* et des écailles qui sont plus rares sur la supérieure, et par là une plus grande ressemblance avec l'aspect extérieur de l'épiderme de la jeune tige. Dans les feuilles qui flottent sur l'eau, c'est au contraire l'épiderme supérieur qui est percé de stomates, tandis que l'inférieur en est dépourvu. Dans toutes les feuilles, les stomates ne s'observent que sur la portion qui correspond au tissu cellulaire, et manquent sur celles qui correspondent aux faisceaux fibro-vasculaires.

Dans les feuilles minces on peut distinguer deux couches de parenchyme, l'une supérieure, l'autre inférieure. Dans toutes deux, les cellules sont remplies de granules colorés en vert par la chlorophylle ; mais elles n'ont en général ni la même forme, ni le même agencement dans l'une et dans l'autre. Car dans la supérieure, au-dessous de l'épiderme *e s*, on

trouve un, deux ou trois rangs d'utricules oblongs ρ s, beaucoup plus étroits que ceux de cet épiderme, obtus à leurs deux bouts, dirigés perpendiculairement à la surface de la feuille, pressés les uns contre les autres, de manière à ne laisser entre eux que d'étroits méats, s'écartant cependant quelquefois de manière à laisser entre plusieurs d'entre eux une lacune m qui se trouve le plus souvent correspondre à un stomate. La couche inférieure est composée d'utricules irréguliers pi, tantôt rameux, unis entre eux seulement par le bout de leurs branches, tantôt simples et accolés par la plus grande partie de leurs surfaces, mais dans tous ces cas laissant entre eux de nombreuses lacunes l qui communiquent les unes avec les autres, et forment un parenchyme réticulé. La plupart de ces lacunes sont situées immédiatement sur l'épiderme inférieur qui est criblé d'un bien plus grand nombre de stomates que l'autre, et c'est précisément à ces stomates que correspondent les lacunes. Le parenchyme de ces feuilles est généralement plus serré en haut, en bas plus lâche, creusé d'un plus ou moins grand nombre de lacunes communiquant entre elles ou par les méats, et au dehors par les ouvertures des stomates.

La disposition n'est pas tout à fait la même dans les feuilles épaisses des plantes désignées sous le nom de plantes grasses, dont les cellules assez grosses laissent peu d'intervalle entre elles, et ne renferment que peu de globules verts, surtout vers le centre, où leur amas blanchâtre simule une espèce de moelle.

Les feuilles qui vivent sous l'eau présentent une structure fort différente. Elles sont dépourvues d'épiderme, et par conséquent de stomates. Le squelette fibro-vasculaire y manque aussi; l'examen microscopique montre des cellules allongées. C'est donc le parenchyme seul qui compose la feuille; mais ces cellules, sur deux ou trois rangs seulement, sont ordinairement régulières, intimement soudées ensemble, sans intervalles allongés en méats ou dilatés en lacune, mais montrant toutes, dans leurs cavités, des granules verts. Il est vrai que dans celles de ces feuilles qui sont plus épaisses, on trouve quelquefois des lacunes; mais alors celles-ci, ordinairement de forme et de disposition très-régulières, n'ont de rapport ni les unes avec les autres, ni avec le dehors, complétement closes par leur paroi de cellules environnantes. Elles paraissent destinées à diminuer la pesanteur spécifique de la feuille et à la soutenir ainsi dans l'eau, jouant par là un rôle analogue à la vessie natatoire des poissons.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES FEUILLES.

On constate comme une certaine analogie entre la composition chimique de la feuille et celle de la tige : seulement, comme dans la feuille les différents organes ne sont pas aussi développés que dans la tige, les observations sont moins précises. Dans une étude analytique de la feuille, on distingue principalement l'épiderme, le parenchyme utriculaire, les vaisseaux et les fibres.

Épiderme.

Cette membrane, que l'on peut enlever si facilement dans certaines feuilles, comme dans celles de l'iris, présente exactement la même composition que celle de la tige, et s'analyse de la même manière. On peut en retirer, par les méthodes décrites précédemment, une substance grasse, la cuticule à base de cutose, et des cellules épidermiques à base de dermose.

Fibres.

Les fibres des feuilles sont entièrement comparables aux fibres corticales; elles se dissolvent immédiatement dans le réactif cuivrique, et sont donc à base de xylose.

Vaisseaux.

Les vaisseaux des feuilles sont formés, comme ceux des tiges, de vasculose et de corps cellulosiques.

Parenchyme utriculaire.

Le parenchyme utriculaire présente tous les caractères et la même composition que les cellules corticales.

CARACTÈRES ANATOMIQUES DES FLEURS.

Calice.

On distingue dans la fleur le *calice*, la *corolle*, l'*étamine* et le *pistil*.

Les *sépales* peuvent être considérés comme de véritables feuilles; en effet ils sont formés à l'intérieur d'un parenchyme que parcourent, dans la direction générale de bas en haut, des faisceaux fibro-vasculaires composés de trachées déroulables et de minces fibres; ils sont revêtus extérieurement par un épiderme muni de stomates beaucoup plus abondants sur la face extérieure du sépale, qui, à cause de sa position redressée, correspond à la partie inférieure de la feuille.

Les faisceaux fibro-vasculaires dessinent à l'extérieur des nervures, et suivent, quoique d'une manière bien moins visible, à cause de la petitesse des parties, les mêmes lois que dans les feuilles.

Corolle.

Les *pétales* sont formés de trachées déroulables et de cellules allongées, leur intervalle est occupé par du tissu cellulaire, qui tantôt le remplit complétement, d'autres fois s'interrompt vers le bord, de manière à laisser saillir les extrémités des faisceaux sous forme de dents. Beaucoup plus mince que la feuille, le pétale ne présente pas dans son tissu intérieur, formé par un petit nombre de rangs de cellules, ces couches différentes qu'il est facile d'observer dans la feuille; mais son

parenchyme peut être souvent analogue à celui de la couche inférieure, c'est-à-dire caverneux. L'épiderme qui le revêt est aussi beaucoup moins distinct du reste; il est plus sur la surface externe où il est quelquefois percé de stomates, mais beaucoup moins nombreux et moins constants; il manque presque toujours sur l'interne. Les cellules superficielles ou épidermiques, surtout de cette face interne, font quelquefois une saillie plus ou moins prolongée, obtuse ou conique, et c'est de l'ensemble de ces saillies que résulte le velouté du pétale.

Étamine.

Le *filet* se compose d'un faisceau central de trachées, faisceau qui les parcourt de la base au sommet sans se ramifier dans tout ce trajet; d'une couche de tissu cellulaire enveloppant ce faisceau vasculaire et d'un mince épiderme sur lequel on observe quelquefois des stomates, mais fort rares. Le faisceau des trachées se continue et se termine dans le connectif, quelquefois avant. Ce connectif est formé, du reste, par un amas de cellules un peu différentes de celles du filet, et par leur couleur et par leur forme. Leur consistance est souvent celle d'un tissu glanduleux.

Les loges de l'*anthère* présentent intérieurement une cavité remplie par le pollen, extérieurement par une membrane épidermique, souvent parsemée de stomates; dans l'intervalle, une couche d'un tissu particulier qui a commencé par une réunion de cellules annulaires, ou spirales, ou annulaires, ou plus souvent réticulées, disposées sur un seul ou sur plusieurs rangs d'épaisseur. Ordinairement la membrane de ces cellules a complétement disparu aux approches de la maturité de l'anthère, et il ne reste que les fils ou bandelettes, arrangées en spirale, ou plus souvent en anneau ou en réseau. Ces cellules ainsi formées ont reçu le nom de *cellules fibreuses* (*fig.* 122).

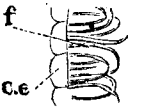


Fig. 122.

Pollen.

L'enveloppe du grain de pollen est composée d'une membrane externe (*fig.* 123) (*extine*) et d'une interne (*intine*). Dans quelques cas rares on trouve une membrane intermédiaire. Plus rarement on n'en trouve qu'une seule, et alors elle est analogue à l'interne par sa texture.

Fig. 123.

C'est la membrane externe qui donne au grain de pollen sa forme et sa couleur, constante dans une même espèce de plante. Elle est ordinairement assez dure et ferme; tantôt lisse; tantôt toute parsemée de petites ponctuations, ou souvent même de granulations, qui lui donnent, sous le microscope, l'apparence de peau de chagrin; tantôt hérissée de mamelons ou même de petites éminences, qui grossies de même, représentent autant de poils et d'aiguillons. Il est à remarquer que dans tous

les cas où la surface extérieure se couvre ainsi de granulations ou d'autres saillies encore plus prononcées, elle suinte en général un liquide huileux et coloré, c'est ce qui lui donne sa couleur; tandis que lorsque le grain est parfaitement lisse, il laisse apercevoir son intérieur à travers ses enveloppes transparentes.

Au dedans de cette enveloppe interne est renfermée une matière appelée *favilla*.

Lorsque le grain de pollen est maintenu quelque temps dans l'eau, il se gonfle, probablement par un effet d'endosmose, parce que cette eau moins dense que la favilla, doit s'infiltrer en grande quantité dans la cavité que renferme celle-ci. Les membranes se trouvent ainsi distendues: si l'extérieure est partout homogène, elle se rompt dans un point quelconque; si elle a des plis, cette portion plus mince et plus extensible se prête quelque temps encore à cette augmentation de volume et forme une saillie avant de se rompre elle-même. La membrane interne, qui jouit de cette propriété à un degré beaucoup plus élevé, fait saillie à travers ces ruptures de la membrane extérieure, ou bien plutôt à travers ses pores, s'ils préexistaient. Dans ce dernier cas, on la voit sortir sous forme de petites ampoules, et elle donne le meilleur moyen de bien constater leur distribution à la surface du grain: cette action est plus prompte en ajoutant à l'eau de l'acide azotique. Ainsi limitée dans un grand nombre de points, la membrane interne ne tarde pas à céder à elle-même, se crève en un de ces points, et laisse échapper la favilla sous forme d'un jet plus ou moins long.

Pistil.

L'*ovaire*, comme le limbe d'une feuille qu'il représente, se compose d'un parenchyme parcouru par des faisceaux fibro-vasculaires, et revêtu par un épiderme. Le parenchyme, quelquefois très-mince, est souvent assez épais, plus charnu et plus riche en sucs que celui de la feuille. L'épiderme extérieur, qui correspond à celui de la face inférieure de la feuille, est comme lui parsemé de stomates plus ou moins nombreux. Quant à l'épiderme intérieur qui tapisse la cavité de la loge, soustrait à l'action de la lumière, il est en général beaucoup plus pâle ou blanchâtre et toujours dépourvu de stomates.

Le *style* est un canal rempli de tissu cellulaire différent de celui qui forme le corps du style, lâche, composé de petites vésicules saillantes, auxquelles viennent quelquefois plus tard s'en associer d'autres molles et comme filamenteuses. Ce tissu a reçu le nom de *tissu conducteur*. Il n'existe pas de démarcation entre le tissu conducteur et celui du style; l'un passe sensiblement à l'autre. Le style est composé d'un tissu cellulaire plus ou moins lâche, dont le plus souvent les utricules les plus extérieurs s'allongent en papilles ou même en véritables poils. D'autres fois il est plus compacte et plus uni à l'extérieur; mais dans tous les cas,

à l'époque de la fécondation, toutes ses cellules, ainsi que celles du tissu conducteur, se remplissent d'un suc liquide et ordinairement plus ou moins visqueux, qui suinte à la surface du style.

FLEURS CONSIDÉRÉES AU POINT DE VUE CHIMIQUE.

Les tissus qui constituent la corolle des fleurs paraissent identiques avec ceux des feuilles aériennes : l'épiderme, les vaisseaux et le tissu utriculaire ont exactement la même constitution.

La composition de la favilla paraît être fort complexe ; on y trouve un liquide épais, des gouttelettes huileuses, de petits corpuscules granuleux, et quelquefois de l'amidon.

Les grains du pollen de quelques plantes présentent en outre à leur extérieur une matière grasse qui les lie incomplétement les uns aux autres.

Les propriétés de ces diverses matières ont été décrites dans un mémoire dont nous donnons ici le résumé. (Cloëz et Fremy.)

Substance grasse extérieure du pollen. — Cette substance est fortement colorée en jaune (1), onctueuse, filante, neutre aux réactifs colorés, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'éther.

Elle possède une odeur de cire très-marquée. Les alcalis la saponifient avec difficulté et toujours incomplétement. Le savon qui se produit, étant décomposé par un acide, donne un acide gras liquide ressemblant à l'acide oléique.

Soumise à l'analyse, la substance grasse extérieure du pollen a présenté la composition suivante :

Carbone	79,65
Hydrogène	12,09
Oxygène	8,26
	100,00

Elle se rapproche, par sa composition, de certaines espèces de cires végétales analysées par M. Lewy, et elle présente particulièrement de l'analogie avec la cire jaune.

Pour obtenir la substance grasse extérieure du pollen, on traite ce corps par l'éther, puis on évapore l'extrait éthéré.

Examen des principes immédiats qui constituent le pollen. — L'eau froide n'agit pas sur le pollen ; mais lorsqu'on porte l'eau à l'ébullition, la liqueur se colore fortement en jaune et se charge de dextrine ; si l'on prolonge l'action de la chaleur, cette dextrine se transforme en glucose.

Cette expérience ne laisse aucun doute sur l'existence de l'amidon dans l'intérieur du pollen, comme cela a été établi par M. Payen. Elle

(1) La matière jaune qui colore le corps gras extérieur du pollen se détruit très-rapidement au contact de l'air, sous l'influence de la lumière même diffuse.

fait présumer en outre que dans l'intérieur du grain se trouve une substance particulière, qui peut agir comme la diastase sur l'amidon.

Du reste, la présence d'une matière azotée soluble existant dans le pollen n'est pas douteuse, car l'extrait aqueux, soumis à l'évaporation, laisse toujours coaguler une substance comparable à l'albumine ou plutôt à la caséine.

L'alcool et l'éther n'agissent pas sur le grain de pollen qui est entier, mais ces dissolvants retirent du pollen que l'on a broyé une quantité considérable d'huile grasse.

Cette huile se saponifie avec facilité; en cela elle diffère du corps gras extérieur du pollen ; sa couleur est légèrement jaunâtre. Elle présente la composition suivante :

Carbone.....	75,36
Hydrogène.....	12,90
Oxygène.....	11,74
	100,00

Le pollen épuisé par l'eau bouillante, par l'alcool et par l'éther, laisse un résidu très-abondant, qui est évidemment formé des membranes extérieures du pollen, et peut-être d'une partie de la favilla, qui a résisté à l'action des dissolvants. Ce résidu contient encore une quantité assez considérable d'azote, et paraît s'éloigner des matières ligneuses.

Les réactifs semblent démontrer également que les membranes extérieures du pollen contiennent des corps épiangiatiques; elles résistent en effet à l'action de l'acide sulfurique même concentré, qui les colore en noir, mais qui ne les dissout pas; elles sont remarquables par leur grande fixité.

Il existe une analogie frappante entre la composition d'un pollen et celle d'une graine oléagineuse. On trouve en effet, dans le pollen comme dans la graine, des membranes plus ou moins azotées, de l'amidon, une sorte de diastase, de l'huile grasse en grande quantité et des substances albumineuses. Il est curieux de voir la *déhiscence* et le développement du *tube* ou *boyau pollinique*, qui peuvent être comparés jusqu'à un certain point à un phénomène de germination, se produire dans un corps présentant la même composition qu'une graine.

CARACTÈRES ANATOMIQUES ET CHIMIQUES DES FRUITS.

Les recherches analytiques entreprises sur les tissus des fruits ont porté sur les trois parties du péricarpe des fruits qui sont : l'*épicarpe* le *mésocarpe* et l'*endocarpe*.

Epicarpe.

Cette membrane, qui est la peau des fruits, présente la même composition que l'épiderme des tiges ou celui des feuilles. Elle est formée par une

cuticule recouverte de corps gras, et par des cellules épidermiques entièrement semblables à celles qui ont été décrites précédemment.

L'analyse de l'épicarpe se fait donc : 1° avec l'éther, qui enlève les corps gras; 2° avec la potasse, qui dissout la cuticule et laisse les membranes des cellules épidermiques.

Mésocarpe, ou sarcocarpe de Richard.

Cette partie, qui constitue la chair des principaux fruits, présente des cellules transparentes contenant un suc acide et sucré. Les parois de ces cellules sont formées par de la xylose immédiatement soluble dans le réactif cuivrique, et par de la pectose, qui devient soluble par l'action des acides ou celle des alcalis.

Endocarpe.

Ce tissu, qui présente presque toujours une consistance ligneuse, et qui forme le noyau des fruits, possède exactement la composition du bois.

Il a été démontré en effet, précédemment, que le bois, considéré dans son ensemble, est formé par les fibres ligneuses et les cellules des rayons médullaires, et composé de deux substances différentes : l'une, externe, soluble dans l'acide azotique et les hypochlorites alcalins; l'autre, interne, ayant pour base les corps cellulosiques.

L'endocarpe présente la même constitution; il est formé par des points ligneux qui s'analysent comme les fibres.

Concrétions pierreuses des poires.

Ces pierres ont la même composition que l'endocarpe et que les fibres ligneuses.

Ces concrétions s'analysent au moyen de l'acide azotique, qui dissout la membrane externe et laisse le corps cellulosique. Cette dernière substance ainsi purifiée par l'acide azotique se dissout immédiatement dans l'acide sulfurique concentré, sans le colorer. Elle se confond alors avec la matière des fibres ligneuses purifiée par le même procédé.

Testa, ou membrane épidermique des graines.

Le tissu du testa, ou membrane épidermique des graines, présente la plus grande analogie avec celui qui constitue le bois : en le soumettant à l'action des réactifs ordinaires, on reconnaît qu'il est formé de membranes externes insolubles dans l'acide sulfurique, et de fibrose fortement organisée, qui ne se laisse attaquer que très-lentement par l'acide sulfurique.

Ainsi le tissu destiné à protéger l'amande présente la plus grande résistance possible. Le testa est formé souvent de fibres semblables aux fibres ligneuses qui sont disposées en deux couches; il est curieux de

reconnaître que les deux principes immédiats qui constituent ces fibres épidermiques sont ceux qui résistent le plus aux agents de décomposition et sont identiques avec ceux qui donnent au bois sa solidité.

Périsperme.

Le tissu qui constitue les utricules du périsperme est en général à base de xylose ; il contient des quantités variables de substance azotée. Ce tissu est attaqué immédiatement par le réactif ammoniaco-cuivrique, lors même que les cellules sont entièrement solidifiées et qu'elles présentent la dureté de la pierre, comme dans le périsperme du *Phytelephas*.

La quantité considérable de gluten, de corps gras, d'amidon, qui se trouve souvent dans le tissu du périsperme, rend alors sa purification difficile.

POILS ET GLANDES.

Les *poils* sont généralement le résultat de l'allongement d'une seule cellule épidermique. Cette cellule, enfoncée par sa base au milieu des autres, fait par le reste de son corps saillie en dehors, dirigée tantôt perpendiculairement à la surface de l'épiderme (*fig.* 124), tantôt obliquement, soit le plus souvent de bas en haut, soit en sens contraire, tantôt enfin presque parallèlement. Sa surface est lisse ou assez souvent hérissée de petites aspérités ; sa forme la plus ordinaire est celle d'un cône long et grêle (*fig.* 124), d'une aiguille ; mais elle peut quelquefois

Fig. 124.

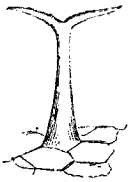


Fig. 125.

Fig. 126.

Fig. 127.

être à peu près cylindrique et même se renfler en massue à son sommet. Enfin elle peut se diriger à la fois dans deux ou plusieurs directions (*fig.* 125 et 126), ressembler à un chapelet (*fig.* 127), quoique présentant toujours à l'intérieur une seule cavité continue. Ce n'est pas toujours dès sa base, mais seulement à une certaine hauteur, qu'elle se ramifie ainsi.

Beaucoup de poils sont formés, non plus par une cellule unique, mais par une suite de cellules unies bout à bout ; et comme les surfaces en contact par lesquelles se superposent ou s'unissent ces cellules semblent interrompre la continuité du poil par autant de cloisons, il est appelé

poil cloisonné (*fig.* 128). L'examen microscopique fait voir les cellules des poils comme composées d'une double membrane. La pellicule épidermique s'étend sur les poils comme sur le reste de l'épiderme, et leur forme autant de gaînes par lesquelles la membrane propre de chaque poil se trouve revêtue d'une autre membrane plus extérieure. Les poils des orties sont formés (*fig.* 129) par une seule cellule conique, longue et roide, dilatée en bulbe à sa base, et terminée à son autre extrémité, soit directement, soit un peu de côté, par un petit bouton. C'est dans cette cellule que se forme le liquide brûlant, et lorsqu'elle s'enfonce dans la peau, elle y laisse, en se cassant, son extrémité retenue par le petit bouton terminal. De là une double cause d'irritation : la présence d'un corps étranger, et la propriété particulière de son contenu.

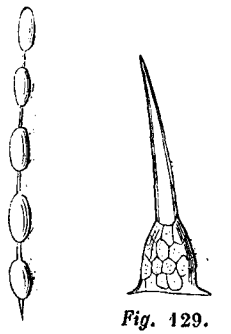


Fig. 129.

Fig. 128.

Fig. 130.

Les *glandes* (*fig.* 130) sont des appareils destinés à sécréter des liquides différents de ceux qui sont contenus dans le reste de la plante ; ces glandes sont composées d'un tissu cellulaire qui jusqu'à présent n'a pas été distingué comme espèce.

IV. — CONTENU DES ORGANES.

Après avoir donné les caractères et la composition chimique des tissus qui composent un végétal, et les avoir considérés jusqu'à présent au point de vue de leur structure, nous les envisagerons sous le rapport physiologique, nous étudierons les principes immédiats qui se trouvent dans les organes, leur mode de formation, et les modifications qu'ils peuvent éprouver sous l'influence de la végétation.

LATEX. — CAMBIUM.

Les botanistes désignent généralement sous le nom de *suc propre* ou de *latex*, la séve élaborée et descendante.

Toutes les questions qui se rapportent à la composition chimique et au rôle physiologique de ce liquide important sont encore très-obscures.

Les anatomistes n'ont pas déterminé d'une manière précise la nature des canaux qui contiennent le latex : les uns pensent que ce liquide n'existe que dans des vaisseaux particuliers qu'ils désignent sous le nom de *vaisseaux laticifères;* d'autres admettent que les fibres du liber font partie du système des laticifères, et contiennent par conséquent du latex ;

et même dans ces derniers temps M. Trécul a admis l'existence du latex dans tous les vaisseaux spiraux, réticulés, rayés et ponctués.

Le mode d'extraction du latex laisse les plus grands doutes sur la pureté du liquide. En pratiquant, en effet, sur un tissu organique, l'incision qui laisse écouler le latex, il est impossible d'admettre que l'on ne perfore que les vaisseaux laticifères ; la liqueur que l'on obtient est nécessairement un mélange de tous les liquides qui se sont échappés des organes que l'instrument a entamés.

Du reste, l'analyse chimique du latex, venant prouver que ce suc présente dans sa composition des variations qui ne peuvent pas s'accorder avec la constance de constitution constatée dans tous les liquides qui jouent un rôle physiologique important, semble démontrer que l'on désigne sous le même nom des liquides qui sont essentiellement différents.

Lorsqu'on étudie sous la dénomination de latex la séve de l'*arbre de la vache*, le suc vénéneux que fournit l'écorce de l'*Euphorbe des Canaries*, le liquide visqueux qui produit l'opium, la matière résineuse qui forme la térébenthine, ou la liqueur laiteuse qui tient le caoutchouc en suspension, il paraît évident que l'on confond ici un liquide organisateur avec de véritables excrétions végétales.

En présence de toutes ces difficultés et de ces incertitudes qui ont fait donner le nom de latex à tout liquide qui n'est pas de la séve, il était intéressant de rechercher s'il n'existerait pas dans les parties actives de l'organisation végétale, et chez tous les végétaux, un liquide réellement organisateur, se rapprochant, par sa composition, des organes qui sont en voie de formation, et présentant jusqu'à un certain point cette constance de composition, cette marque d'origine et de fonctions que l'on trouve dans l'albumine de l'œuf ou dans le sérum du sang. Ce travail a été entrepris récemment; nous en donnerons ici le résumé. (FREMY.)

C'est ce liquide qui a été étudié et désigné sous le nom de *latex albumineux*. Généralement on obtient ce liquide en pratiquant une légère incision dans le tissu qui est placé près de l'épiderme et qui paraît être en voie de formation : le latex albumineux est presque pur lorsqu'on a été assez heureux pour entamer des vaisseaux laticifères gorgés de sucs, et que les autres tissus blessés par la même incision sont formés par des cellules étroites retenant leur liquide.

Dans tous les cas il faut s'empresser de mettre de côté la première goutte qui s'écoule, car la seconde ne présente pas toujours les caractères du latex albumineux. Des incisions pratiquées sur des plantes diverses et sur différentes parties des végétaux donnent des liquides qui présentent tous les mêmes caractères chimiques. Jusqu'à présent les essais ont été faits sur les pétioles du *Colosia odora* et du bananier, sur les tiges du *Stephanotis* et du *Tanghinia*, sur les racines de l'*Arum*, sur le parenchyme du potiron.

Les liquides ainsi obtenus présentent les propriétés suivantes. Lorsqu'on les chauffe, ils se prennent en masse blanche, comme l'albumine de

l'œuf ou le sérum du sang. Une trace d'acide azotique ou de tannin les coagule également. Dans ces expériences on ne constate pas ce trouble albumineux que l'on observe chez tous les sucs des végétaux qui sont soumis à l'ébullition, mais on détermine une véritable solidification de la liqueur.

Cette sécrétion albumineuse présente ordinairement l'alcalinité du sérum ou celle de l'albumine de l'œuf.

Il était intéressant d'apprécier par l'analyse la proportion de substance albumineuse qui pourrait exister dans ce suc végétal ; on a pu extraire du parenchyme du potiron une quantité suffisante de latex albumineux pour effectuer cette détermination, et reconnaître que ce suc laissait par l'évaporation un résidu de 13 pour 100, constitué presque entièrement par de l'albumine.

Le sérum du sang et le lait ne sont pas plus albumineux que ce suc végétal. Les cendres laissées par le latex albumineux sont formées en grande partie de chlorure et de carbonate alcalins.

M. Decaisne a constaté la présence des vaisseaux laticifères dans la partie du parenchyme qui a donné ce latex. Ces canaux déversent un liquide qui semble sortir d'un tissu utriculaire contenant un suc qui ne présente aucun rapport avec le latex et qui se trouble à peine par l'ébullition.

Le latex albumineux présente souvent une propriété fort curieuse, qui méritait un examen approfondi.

Quand il est extrait des vaisseaux laticifères et conservé à l'air pendant quelque temps, il peut éprouver une véritable coagulation et former une espèce de membrane.

On pourrait penser d'abord que ce suc contient une substance fibrineuse qui se solidifierait à la manière de la fibrine du sang ; on croirait même assister à un phénomène d'organisation, s'il était possible d'admettre qu'un liquide peut jouir d'une pareille propriété lorsqu'il est une fois retiré des tissus organiques.

Cette coagulation du latex albumineux se forme souvent sur le bord de la plaie que l'on a faite au végétal, et produit alors un dépôt gélatineux qui empêche la sortie du liquide.

En étudiant cette coagulation avec attention, on constate qu'elle n'est due ni à un phénomène d'organisation, ni à la présence d'une matière fibrineuse, mais à une simple réaction chimique.

Les tissus qui avoisinent les vaisseaux laticifères contiennent et sécrètent en abondance des principes astringents qui ont la propriété de faire prendre en gelée tous les liquides albumineux.

On peut vérifier ce fait par des expériences directes et variées. Ainsi, en versant une dissolution albumineuse sur un tissu utriculaire recouvert de latex gélatineux, on reproduit en quelques instants un dépôt membraneux comparable en tous points au latex coagulé ; lorsqu'un latex albumineux ne se coagule pas, on lui donne cette propriété en le mélan-

geant à des traces de corps astringents; et enfin on constate toujours la présence d'une matière astringente dans un latex qui se prend en gelée lorsqu'il est sorti des vaisseaux laticifères.

Ainsi, la coagulation du latex provient de la modification qu'éprouve le corps albumineux sous l'influence du tannin qui se trouve dans le tissu organique ou dans le liquide qui remplit les cellules.

Cette production de matière gélatineuse aux dépens du latex conduit naturellement à l'étude de la gelée qui a tant préoccupé les botanistes et que les chimistes connaissent si imparfaitement sous le nom de *cambium*.

Dans la crainte de mal interpréter les opinions des botanistes sur la nature du cambium, nous reproduirons textuellement quelques phrases extraites de l'ouvrage de A. de Jussieu.

« Suivant M. Schleiden, le premier état du tissu cellulaire est tou-» jours celui d'une dissolution gommeuse, qui plus tard s'épaissit en une » gelée.

» Pour M. de Mirbel, partout où commence à se former un tissu se » trouve le cambium : c'est d'abord un liquide de consistance mucilagi-» neuse qui s'épaissit graduellement en gelée.

» Les ingénieuses expériences de Duhamel sur la formation du bois » dans les arbres dicotylédones font penser que le cambium se forme » aux dépens des sucs les plus élaborés. En recherchant les places où » se dépose le cambium, cet élément ou cette ébauche de toute organi-» sation végétale, on remarque que c'est en général sur le trajet des » laticifères, etc. »

Il résulte de ces citations, que la gelée azotée qui précède la formation des cellules, et que de Mirbel appelait le cambium, est toujours en rapport avec les vaisseaux laticifères. Or, il a été démontré que ces vaisseaux charrient presque toujours un suc très-albumineux, qui se prend en gelée par l'action des liquides et des tissus astringents. Ces faits paraissent expliquer d'une manière satisfaisante la production du cambium gélatineux.

Ces recherches prouvent donc que la séve élaborée et descendante est probablement un mélange de plusieurs liquides différents : les uns entraînent les excrétions végétales, les autres servent à l'organisation. C'est ainsi qu'on peut surtout expliquer les différences que l'on constate dans la composition des sucs propres. Pour déterminer la part que ces sucs peuvent prendre dans l'organisation végétale, il faut par conséquent étudier séparément ces deux espèces de liquides organiques.

MATIÈRE COLORANTE VERTE DES FEUILLES.

PHYLLOXANTHINE. — PHYLLOCYANINE. — PHYLLOXANTHÉINE.

La substance verte des feuilles, qui est si abondamment répandue dans l'organisation végétale, et qui paraît exercer de l'influence sur la respiration des plantes, a toujours été regardée comme un des corps les plus

importants du règne organique; aussi a-t-elle donné lieu à de nombreuses recherches de chimie et de physiologie végétales.

Les travaux de M. Hugo Mohl ont jeté le plus grand jour sur tous les points d'anatomie qui se rapportent à la constitution de cette singulière substance; ses propriétés chimiques ont été particulièrement examinées par Pelletier et Caventou, par Clamor Marquart, par Berzelius, par Mulder, et en dernier lieu, d'une manière remarquable, par M. Morot.

Certains observateurs considèrent la matière verte des feuilles comme un principe immédiat qu'ils désignent sous le nom de *chlorophylle;* d'autres admettent que la coloration des feuilles est due au mélange de plusieurs matières différentes; les uns pensent que la chlorophylle est azotée, les autres lui donnent une composition ternaire ; récemment M. Verdeil annonçait que la chlorophylle présentait quelques rapports avec la matière colorante du sang, et qu'elle contenait du fer comme elle.

En présence de résultats qui offrent entre eux de si grandes différences, il paraît évident que la matière colorante des feuilles n'a jamais été obtenue à l'état de pureté; que dans cette question délicate les ressources de l'analyse immédiate n'ont pas été entièrement épuisées, et que ce point intéressant de la chimie végétale exigeait de nouvelles recherches.

Nous donnons ici les principaux résultats d'un travail publié récemment sur cette question. (Frémy.)

Avant de chercher les analogies plus ou moins contestables qui peuvent exister entre la chlorophylle et les corps qui l'accompagnent dans la végétation, il fallait déterminer d'abord la constitution de cette matière verte, et surtout examiner si elle est simple, quant à sa couleur, ou si elle ne résulte pas du mélange ou de la combinaison d'un corps bleu avec un corps jaune.

On sait avec quelle facilité l'alcool dissout la matière colorante des feuilles; ce liquide donne par l'évaporation une huile verte fort complexe, désignée autrefois sous le nom de *chlorophylle.*

Pour rechercher si la matière colorante des feuilles est composée de deux principes différemment colorés, on a eu recours d'abord à une méthode dans laquelle la matière verte des feuilles est mise en présence d'un corps dont l'affinité pour les substances colorantes peut être modifiée à volonté; dans ce but on a choisi l'alumine hydratée : l'affinité de cet hydrate se trouve augmentée ou diminuée par des additions d'eau ou d'alcool absolu.

En développant ainsi avec lenteur l'affinité de l'alumine pour les corps colorés, on pouvait espérer de décomposer la matière verte des végétaux, en admettant qu'elle fût formée par un mélange de substance jaune et de substance bleue qui pourraient avoir, pour l'oxyde métallique, des affinités différentes.

On introduit de l'alumine hydratée dans une dissolution alcoolique de chlorophylle : la matière colorante, étant retenue d'abord par l'alcool, ne se combine pas avec l'oxyde métallique; mais si, par des additions d'eau

successives, on diminue de quelques centièmes la force alcoolique du liquide, il arrive un moment où l'affinité de l'alumine pour la matière colorante peut s'exercer et la combinaison se déterminer.

En faisant varier les conditions de cette expérience, on peut opérer jusqu'à un certain point le dédoublement de la chlorophylle : comme la matière jaune des feuilles paraît avoir moins d'affinité pour l'alumine que n'en a l'autre substance colorée, lorsque la liqueur est très-alcoolique, on obtient une laque verte très-foncée, tandis que l'alcool retient en dissolution une substance d'un beau jaune ; quand au contraire la dissolution est étendue d'une quantité d'eau considérable, toute la matière colorante s'unit à l'alumine et produit une laque d'un vert jaunâtre qui rappelle exactement la coloration des feuilles. Dans cette série d'expériences, on élimine donc une certaine partie de la matière jaune contenue dans la chlorophylle, on obtient même une matière verte plus foncée que celle qui existe dans les végétaux, mais il est impossible de pousser plus loin le dédoublement et d'obtenir des laques bleues.

Les dissolvants neutres, tels que l'alcool absolu, l'éther, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, décomposent inégalement les combinaisons d'alumine et de matière colorante.

Les uns, comme le sulfure de carbone, portent principalement leur action sur le composé d'alumine et de principe jaune ; ils peuvent donc être employés pour extraire ce dernier corps et foncer la teinte verte du résidu. Les autres, comme l'éther, l'alcool ou l'essence de térébenthine, agissent d'une manière égale sur les différentes parties qui forment la laque et isolent la matière verte avec sa première teinte. Lorsque ces différents dissolvants sont employés successivement et après le sulfure de carbone, ils donnent des substances vertes qui sont plus bleuâtres que les premières. Par cette méthode on modifie donc encore la teinte de la substance verte, mais on n'obtient pas son dédoublement.

Tous ces résultats prouvent qu'il est possible, par l'emploi de certains réactifs, de séparer en partie le corps jaune contenu dans la chlorophylle, et de produire des matières vertes contenant plus de bleu que la substance verte normale.

Les corps réducteurs qui opèrent si facilement la décoloration de plusieurs principes colorés n'agissent pas sensiblement sur la chlorophylle ; mais sous d'autres influences, et principalement par l'action des bases, la matière verte des feuilles se change en une belle couleur jaune que l'alcool dissout avec facilité.

Ce corps jaune, semblable à la substance verte, peut contracter avec l'alumine une combinaison insoluble, et former une belle laque jaune, qui cède ensuite sa matière colorante aux dissolvants neutres, tels que l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone : l'industrie pourra peut-être utiliser un jour ces laques vertes et jaunes que l'on peut produire si facilement avec la chlorophylle.

En soumettant la matière jaune précédente à l'action de certains réac-

tifs, on peut rendre à l'alcool qui la tient en dissolution sa couleur primitive; quelques acides, et surtout l'acide chlorhydrique, opèrent facilement cette transformation remarquable.

Après des essais multipliés, on est arrivé à empêcher les deux couleurs différentes de se mélanger au moment de leur formation, et l'on a pu ainsi décomposer le vert des feuilles en bleu et en jaune.

Pour arriver à ce dédoublement, on emploie simultanément deux liquides agissant d'une manière différente sur les deux éléments de la couleur verte et ne pouvant pas se mélanger ensuite : l'éther et l'acide chlorhydrique réalisent ces deux conditions de la manière la plus complète. En effet, l'acide chlorhydrique a la propriété non-seulement de dissoudre la matière colorante des feuilles, mais de la régénérer lorsqu'elle est détruite, et de plus la substance jaune est très-soluble dans l'éther.

Lorsque l'on veut séparer les deux matières colorantes qui donnent à la chlorophylle sa couleur verte, on introduit dans un flacon bouché à l'émeri un liquide composé de 2 parties d'éther et d'une partie d'acide chlorhydrique étendu d'une petite quantité d'eau; on agite fortement le flacon, de manière à saturer l'acide chlorhydrique d'éther, car si l'acide est trop concentré, il décompose la matière colorante, et son action dissolvante est même très-énergique lorsqu'il est ainsi saturé d'éther.

En soumettant alors à l'action de ce liquide le corps qui provient de la décoloration de la chlorophylle, et agitant la liqueur pendant quelques secondes, on voit se produire une réaction bien remarquable ; l'éther retient la matière jaune des feuilles, et conserve une coloration d'un beau jaune, tandis que l'acide chlorhydrique, réagissant sur la partie de la chlorophylle qui a été décolorée, reproduit une substance d'une bleu magnifique.

Les deux couleurs de la chlorophylle, le bleu et le jaune, se trouvent donc ainsi isolées et ne peuvent plus se mélanger pour produire une teinte verte, puisqu'elles sont retenues par deux liquides différents, l'éther et la liqueur acide; si, au contraire, ces deux substances colorantes retirées des deux liquides précédents sont mélangées entre elles sous l'influence de l'alcool qui les dissout, elles donnent immédiatement une teinte verte comparable à celle que présente la chlorophylle.

On a donné le nom de *phylloxanthine* à la matière jaune soluble dans l'éther, et de *phyllocyanine* à la matière bleue qui reste en dissolution dans la liqueur acide. Le corps jaune qui résulte de l'altération de la phyllocyanine, et qui peut la reproduire sous certaines influences, a été désigné sous le nom de *phylloxanthéine.*

Il n'est pas inutile de faire remarquer ici que la phyllocyanine peut être produite à l'abri de l'air, qu'elle se forme sous l'influence de plusieurs acides et qu'elle dérive de corps solubles dans l'alcool et l'éther. Ces circonstances de formation empêchent de la confondre avec les corps

bleus que forme l'acide chlorhydrique, lorsqu'il agit, sous l'influence de l'oxygène, sur les substances albumineuses.

On peut encore réaliser la décomposition de la chlorophylle en soumettant au mélange d'acide chlorhydrique et d'éther la chlorophylle obtenue au moyen de l'alcool; on voit la teinte verte brunir d'abord, et se dédoubler ensuite en phyllocyanine qui colore en bleu la liqueur acide, et en phylloxanthine qui donne à l'éther une belle teinte jaune.

Cette expérience curieuse peut être faite, soit avec de la chlorophylle, soit avec des feuilles vertes desséchées.

Il était intéressant de comparer cette matière avec la substance jaune qui se trouve dans les jeunes pousses, et principalement dans les feuilles *étiolées*.

Il a été facile de reconnaître que, dans ces différentes circonstances physiologiques, la substance jaune des feuilles se trouve exactement dans le même état que celle qui résulte de la décomposition de la chlorophylle. On peut l'extraire au moyen de l'alcool, et la transformer partiellement en matière bleue sous la double influence de l'éther et de l'acide chlorhydrique.

Les feuilles étiolées soumises à l'action des vapeurs acides prennent rapidement une belle coloration verte; il existe donc des rapports très-simples entre les corps qui donnent aux feuilles leur coloration verte et ceux qui la colorent en jaune.

Les feuilles qui jaunissent en automne ne contiennent plus de phyllocyanine, et sont colorées uniquement par la phylloxanthine : en traitant ces feuilles jaunes par l'alcool et soumettant cette liqueur à la double action de l'éther et de l'acide chlorhydrique, on ne produit pas de traces de phyllocyanine, tandis que la substance jaune est restée en dissolution dans l'éther.

On voit donc que la phylloxanthine est beaucoup plus stable que la matière bleue; c'est elle qui apparaît en premier lieu dans les feuilles et qui se retrouve encore dans les feuilles qui tombent : cette persistance de la substance jaune empêche que la phyllocyanine devienne apparente dans l'organisation végétale.

Les expériences faites sur la chlorophylle peuvent être résumées :

1° La substance verte des feuilles peut donner naissance à une matière jaune.

2° Ces substances colorantes contractent avec l'alumine des combinaisons insolubles dans lesquelles on peut faire varier l'affinité de l'oxyde métallique pour la matière organique.

3° La matière bleue de la chlorophylle est plus altérable que la substance jaune : sous des influences variées, elle peut perdre sa couleur bleue et la reprendre ensuite.

4° L'étude de ces phénomènes de décoloration a permis de dédoubler la matière verte des feuilles en bleu et en jaune, et de fixer ces couleurs

dans deux liquides différents qui, ne pouvant plus se mélanger entre eux, empêchent la substance verte de se reproduire.

5° Comparant la couleur jaune des feuilles étiolées avec la couleur verte des feuilles insolées, il est possible de démontrer que le corps qui résulte de la décoloration de la phyllocyanine, et que les réactifs produisent si facilement, existe dans l'organisation végétale; il précède la matière verte; il se trouve dans les jeunes pousses et dans les feuilles étiolées; il se colore immédiatement en bleu sous l'influence des vapeurs acides. Ces substances colorées présentent donc entre elles des relations très-simples, et dérivent probablement du même principe.

MATIÈRES COLORANTES DES FLEURS.

L'étude des matières colorantes des fleurs présente de grandes difficultés; les substances qui colorent les fleurs sont en effet incristallisables, elles s'altèrent souvent par l'action des réactifs que l'on emploie pour les isoler, et de plus les fleurs qui présentent des teintes si vives ne doivent leur coloration qu'à des quantités très-faibles de matières colorantes.

Des opinions diverses ont été émises sur la nature des substances qui colorent les fleurs. Plusieurs observateurs ont admis que les fleurs ne doivent leur couleur qu'à deux principes colorants, l'un bleu, appelé *cyanique*, et l'autre jaune, qui a été nommé *xanthique*. D'autres ont voulu établir une relation entre la matière colorante verte des feuilles, la chlorophylle, et les substances qui colorent les fleurs; ils s'appuyaient en général sur des considérations tirées de l'analyse élémentaire de ces différents principes immédiats.

Pendant quelque temps on a voulu attribuer la coloration bleue des fleurs à la présence de l'indigo; mais M. Chevreul a démontré d'une manière positive que la substance bleue des fleurs rougit toujours par les acides, et qu'elle s'éloigne entièrement de l'indigo, qui conserve, comme on le sait, sa couleur bleue, lorsqu'on fait agir sur lui les acides les plus énergiques.

On voit donc que les matières colorantes des fleurs n'avaient été examinées que d'une manière superficielle, et qu'il était important de reprendre leur étude : ces substances sont intéressantes pour les chimistes, puisqu'elles servent, dans le laboratoire, de réactifs propres à caractériser les alcalis, et mieux étudiées, elles pourront peut-être guider l'horticulteur dans les variétés de couleurs qu'il cherche à donner aux fleurs qu'il cultive.

Les détails qui suivent sont extraits d'un mémoire récent.

(Fremy et Cloez.)

MATIÈRE COLORANTE BLEUE DES FLEURS (CYANINE).

La matière bleue des fleurs a reçu le nom de *cyanine*. Pour extraire cette substance, on traite d'abord par de l'alcool bouillant des pétales de

bluet, de violette ou d'iris ; la fleur se décolore et le liquide prend immédiatement une belle teinte bleue.

Lorsqu'on laisse pendant quelque temps la matière colorante en contact avec l'alcool, on reconnaît que la teinte bleue du liquide disparaît peu à peu, et se trouve bientôt remplacée par une coloration d'un jaune brun ; la matière colorante a éprouvé dans ce cas une véritable réduction par l'action prolongée de l'alcool, mais elle peut reprendre sa couleur première lorsqu'on évapore l'alcool au contact de l'air ; il ne faudrait pas cependant laisser pendant un temps trop long l'alcool en contact avec la substance colorante, car alors l'extrait alcoolique ne reprendrait plus sa coloration bleue par l'action de l'oxygène.

Le produit de l'évaporation de l'alcool est traité par l'eau qui sépare une substance grasse et résineuse ; la dissolution aqueuse qui contient la substance colorante est alors précipitée par l'acétate neutre de plomb ; ce précipité, qui possède une belle couleur verte, peut être lavé à grande eau, puis décomposé par l'acide sulfhydrique : la matière colorante reste en dissolution dans l'eau. Cette liqueur est évaporée avec précaution au bain-marie, le résidu est repris par de l'alcool absolu, et enfin la liqueur alcoolique est précipitée par l'éther, qui sépare la cyanine sous forme de flocons bléuâtres.

La cyanine est incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; les acides ou les sels acides la colorent immédiatement en rouge ; les alcalis lui communiquent, comme on le sait, une couleur verte. La cyanine paraît se comporter comme un acide, ou du moins elle forme avec la chaux, la baryte, la strontiane, l'oxyde de plomb, etc., des composés verts qui sont insolubles dans l'eau.

Les corps avides d'oxygène, tels que l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, l'alcool, agissent sur elle et la décolorent ; elle reprend sa coloration sous l'influence de l'oxygène.

Nous devons rappeler ici que M. Morot a retiré des bluets une belle substance bleue, en traitant ces fleurs par l'alcool absolu.

MATIÈRE COLORANTE ROSE.

On emploie l'alcool pour extraire la substance qui colore en rose certains dahlias, les roses, les pivoines, etc. Le procédé qui doit servir à l'extraction de cette matière colorante est exactement le même que celui qui est employé pour obtenir la cyanine : la substance est précipitée par l'acétate neutre de plomb, puis purifiée au moyen de l'alcool absolu et de l'éther.

En comparant attentivement les propriétés de cette matière colorante avec celles de la cyanine, on reconnaît que la matière colorante rose est la même que la substance bleue, ou du moins qu'elle résulte de la modification du même principe immédiat ; elle se présente sous la modification rose lorsque les sucs végétaux avec lesquels elle se trouve en contact possèdent une réaction acide. On observe toujours cette réaction acide

dans les sucs de fleurs ayant une coloration rouge et rosé, tandis que les sucs de fleurs bleues ont toujours présenté une réaction neutre.

Il n'est pas rare de voir certaines fleurs roses, comme les mauves, et particulièrement l'*Hibiscus syriacus*, prendre une coloration bleue et ensuite verte en se flétrissant : ce changement est dû à la décomposition d'une substance organique azotée, qui est très-abondante dans les pétales de la fleur. Ce corps, en se détruisant, produit de l'ammoniaque qui donne aux fleurs les teintes bleues ou vertes qui se manifestent lorsque la fleur se flétrit; l'action d'un acide faible rend, du reste, aux pétales leur couleur rose.

Le changement de couleur de certaines fleurs roses peut encore s'observer lorsque des pétales éprouvent une dessiccation très-rapide, dans le vide, par exemple. Il est alors difficile d'admettre qu'une substance organique azotée ait éprouvé une décomposition assez avancée pour donner de l'ammoniaque ; mais il est à remarquer d'abord que, dans ce cas, les modifications de teinte tirent sur le violet, et n'arrivent jamais qu'au vert, et qu'ensuite elles sont toujours accompagnées d'un dégagement d'acide carbonique. Ainsi les pétales qui étaient d'abord roses, et qui par une légère dessiccation deviennent violets, dégagent de l'acide carbonique ; on peut donc admettre que c'est cet acide carbonique qui maintenait dans la fleur la couleur rose, et qui, en se dégageant, a laissé prendre aux pétales la teinte bleue qui caractérise les fleurs dont les sucs sont neutres.

Les fleurs qui présentent des teintes roses, violettes ou bleues, doivent donc leur coloration à la même substance, différemment influencée par les sucs des fleurs.

Les fleurs d'un rouge écarlate contiennent également la cyanine rougie par de l'acide ; mais alors cette substance est mélangée aux matières colorantes jaunes que nous allons décrire.

MATIÈRES COLORANTES JAUNES.

Les expériences les plus simples démontrent qu'il n'existe aucune analogie entre la substance qui colore les fleurs en jaune et celle dont nous avons parlé précédemment ; les réactifs ne peuvent, dans aucun cas, communiquer aux substances jaunes que l'on extrait des fleurs les teintes bleues, roses ou vertes, qui se produisent si facilement avec la cyanine.

En examinant les différentes fleurs colorées en jaune, on reconnaît qu'elles doivent leur coloration à deux substances qui diffèrent entre elles par leurs propriétés, et qui ne paraissent pas dériver du même principe immédiat : l'une, complétement insoluble dans l'eau, a été nommée *xanthine ;* l'autre est très soluble, nous l'appelons *xanthéine.*

MATIÈRE COLORANTE JAUNE INSOLUBLE DANS L'EAU (XANTHINE).

On peut extraire cette matière colorante de plusieurs fleurs jaunes, mais principalement du grand soleil (*Helianthus annuus*).

Pour l'obtenir, on traite les fleurs par de l'alcool bouillant et absolu qui dissout à chaud la matière colorante et la laisse déposer presque complétement par le refroidissement. Le dépôt jaune que l'on obtient ainsi n'est pas la xanthine pure, il contient une quantité assez considérable d'huile; pour enlever ce corps gras, il faut avoir recours à une saponification ménagée: on fait donc chauffer le précipité jaune avec une petite quantité d'alcali, afin de saponifier le corps gras mélangé à la xanthine et qui tient même en dissolution cette substance. Comme la matière colorante est soluble dans une eau savonneuse, on ne reprend pas la masse par de l'eau, mais on la décompose par un acide qui isole les acides gras résultant de la saponification et la xanthine ; on traite ce précipité par l'alcool froid, qui dissout les acides gras et laisse la xanthine. Cette substance est d'un beau jaune ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qu'elle colore en jaune d'or.

Elle paraît incristallisable et présente les propriétés générales des résines.

C'est la xanthine, qui, mélangée dans des proportions variables à la cyanine, différemment modifiée par les sucs végétaux, donne aux fleurs les colorations orangées, écarlates et rouges.

MATIÈRE COLORANTE JAUNE SOLUBLE DANS L'EAU (XANTHÉINE).

Lorsqu'on extrait la substance qui colore en jaune certains dahlias, on reconnaît immédiatement qu'elle ne présente aucune analogie avec la xanthine; cette dernière est, comme on le sait, insoluble dans l'eau, tandis que le principe colorant dont nous allons parler est très-soluble dans l'eau : il a été désigné sous le nom de *xanthéine.*

Pour obtenir la xanthéine, on traite les pétales de dahlias jaunes par de l'alcool, qui dissout rapidement la matière colorante jaune, et de plus des corps gras et résineux. La liqueur est évaporée à sec; le résidu est repris par l'eau qui précipite les résines et les corps gras. Cette liqueur est évaporée de nouveau à sec, le résidu est soumis à l'action de l'alcool absolu; cette dissolution étendue d'eau est traitée par l'acétate neutre de plomb, qui précipite la matière colorante ; le sel de plomb est ensuite décomposé par l'acide sulfurique : la xanthéine reste en dissolution dans l'eau ; elle est enfin purifiée par l'alcool.

La xanthéine est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, mais ne cristallise dans aucun de ces dissolvants. Les alcalis lui communiquent une coloration brune très-riche ; son pouvoir tinctorial est considérable; elle produit sur les différents tissus des tons jaunes qui ne manquent pas de vivacité.

Les acides font disparaître la coloration brune qui s'était manifestée par l'action des alcalis. La xanthéine s'unit à la plupart des bases métalliques et forme des laques jaunes ou brunes insolubles.

Telles sont les propriétés des substances colorantes des fleurs. On voit que les matières colorantes jaunes sont entièrement différentes de celles

qui colorent les fleurs en rose ou en bleu ; ce fait se trouve d'accord, du reste, avec toutes les observations qui ont été faites depuis longtemps sur la coloration des fleurs. On sait, en effet, que les fleurs bleues peuvent devenir rouges ou même blanches lorsque la couleur se détruit complétement, mais elles ne passent jamais au jaune ; et réciproquement, la fleur jaune ne devient jamais bleue. Il n'est pas rare de voir une fleur de couleur orangée devenir rouge ; c'est qu'alors la xanthine s'est détruite, et la cyanine, modifiée en rouge par le suc des végétaux, est devenue prédominante.

Les fleurs renferment donc trois principes colorés, qui sont: la cyanine (matière bleue ou rose), la xanthine (matière jaune insoluble dans l'eau), et la xanthéine (matière jaune soluble dans l'eau).

Ces trois substances peuvent, à l'état de pureté et plus souvent par leur mélange, produire les couleurs que l'on observe sur la plupart des fleurs.

GOMMES.

On désigne sous le nom de *gommes*, des substances neutres solubles dans l'eau, qui se gonflent considérablement dans ce liquide, sont insolubles dans l'alcool et l'éther, et toujours incristallisables.

Les gommes peuvent se diviser en trois espèces : l'*arabine*, la *cérasine* et la *bassorine*. (M. Guérin.)

ARABINE. $C^{12}H^{11}O^{11}$ (à 100°).

Cette espèce de gomme est la plus importante.

L'arabine se présente en fragments irréguliers, d'une cassure brillante et conchoïde ; elle est inodore, insipide, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa densité est égale à 1,4. Elle contient ordinairement 2 ou 3 centièmes de principes inorganiques.

Lorsqu'on chauffe l'arabine à 130°, elle perd 1 équivalent d'eau et devient isomérique avec l'amidon.

Le chlore s'unit à l'arabine et produit un acide particulier, incristallisable, déliquescent, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Les acides transforment l'arabine en dextrine, puis en glucose.

L'arabine en poudre absorbe le gaz chlorhydrique en donnant naissance à un composé noir et peu consistant.

L'acide azotique réagit sur la gomme en produisant de l'acide oxalique, de l'acide mucique et de l'acide tartrique.

La potasse caustique convertit, à une haute température, l'arabine en un mélange d'acétate, de formiate et de métacétonate de potasse. (M. Gottlieb.)

Distillée avec de la chaux, l'arabine dégage un mélange d'acétone et de métacétone. (FREMY.)

La dissolution d'arabine présente une consistance particulière que l'on appelle *consistance gommeuse*. Elle dévie à gauche la lumière polarisée. Elle laisse après son évaporation un vernis brillant.

Une dissolution de gomme abandonnée à elle-même pendant plusieurs mois finit par se transformer en glucose. (M. FERMOND.)

La viscosité des dissolutions d'arabine fait obstacle au dépôt des corps divisés qu'elles peuvent tenir en suspension. C'est pour cela que l'on ajoute toujours dans l'encre une certaine quantité de gomme, qui s'oppose à la précipitation du gallate et du tannate de fer.

Si l'on triture une dissolution concentrée d'arabine avec le quart de son poids de borax, elle se prend en une masse gélatineuse. Plusieurs sels à réaction alcaline produisent le même phénomène.

L'arabine est précipitée de sa dissolution par le sulfate de peroxyde de fer, l'azotate de mercure, le sous-azotate et le sous-acétate de plomb.

Certains oxydes s'unissent à l'arabine.

Les combinaisons d'arabine avec les alcalis et les oxydes alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool.

L'*arabinate de plomb*, $PbO,C^{12}H^{10}O^{10},HO$, est le précipité caillebotté et insoluble dans l'eau que l'on obtient :

1° En précipitant du sous-azotate ou du sous-acétate de plomb par une dissolution de gomme.

2° En versant de l'azotate de plomb dans une dissolution de gomme additionnée d'une petite quantité d'ammoniaque.

3° En faisant digérer du protoxyde de plomb avec une dissolution de gomme.

L'*arabinate de cuivre* est amorphe et de couleur bleue ; il se dissout dans l'eau ; la liqueur peut être portée à l'ébullition sans déposer de protoxyde rouge de cuivre : cette réaction caractéristique sert à distinguer la gomme de la dextrine.

Pour obtenir l'arabinate de cuivre, on verse du sulfate de cuivre dans une dissolution de gomme arabique additionnée de potasse.

CÉRASINE.

Cette substance se trouve mêlée avec l'arabine, dans la gomme des cerisiers, des amandiers, des pruniers. Elle paraît insoluble dans l'eau froide, et se transforme en arabine par l'action prolongée de l'eau bouillante ; elle est isomérique avec l'arabine et ne précipite pas le sulfate de peroxyde de fer.

BASSORINE.

Ce corps est abondant dans la gomme adragante, et s'y trouve toujours mélangé avec une certaine quantité d'amidon ; il a la propriété de se gonfler considérablement dans l'eau et de former un mucilage. Il peut être représenté dans sa composition par du charbon et de l'eau.

La bassorine, soumise à l'action de l'eau bouillante, se convertit en arabine et donne de l'acide mucique, quand on la traite par l'acide azotique.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et oxalique étendus, maintenus en digestion, à 90° ou 100°, avec la gomme adragante, la dissolvent presque entièrement ; le liquide filtré, traité par l'alcool, laisse précipiter des flocons d'arabine ; du glucose reste en dissolution.

On peut extraire de la graine de lin, des pepins de coing, de la mauve, de la guimauve, de la bourrache, etc., des corps qui, comme la bassorine, forment dans l'eau froide une sorte d'empois : ces *mucilages* ne doivent pas être considérés comme formés de principes immédiats purs ; on peut toujours en retirer de l'amidon et une certaine proportion des gommes qui viennent d'être décrites.

Nous donnerons maintenant les caractères des différentes gommes du commerce, et ensuite nous ferons connaître les travaux entrepris récemment sur la composition et le mode de production des gommes dans l'organisation végétale.

CARACTÈRES PARTICULIERS DES GOMMES DU COMMERCE.

GOMME ARABIQUE.

La gomme arabique est de l'arabine presque pure. Cette substance découle naturellement de plusieurs espèces d'*Acacia* (*fig.* 131), qui croissent en Arabie, en Égypte et au Sénégal. Les principales espèces d'acacias sont :

L'*Acacia vera*. Cet arbre croît en Arabie et dans toute l'Afrique, depuis l'Égypte jusqu'au Sénégal ; c'est cet acacia qui produit la véritable gomme arabique et une partie de celle du Sénégal.

L'*Acacia arabica*, arbre de l'Arabie et de l'Inde, donne la gomme de l'Inde.

L'*Acacia Adansonii*, de Sénégambie, produit une gomme rouge assez abondante ; elle se rencontre dans la gomme du Sénégal.

L'*Acacia verek*, de Sénégambie, fournit la plus grande partie de la gomme du Sénégal ; la variété de gomme que produit cet arbre est en masses ovoïdes, ridées à la surface, mais transparentes et vitreuses à l'intérieur.

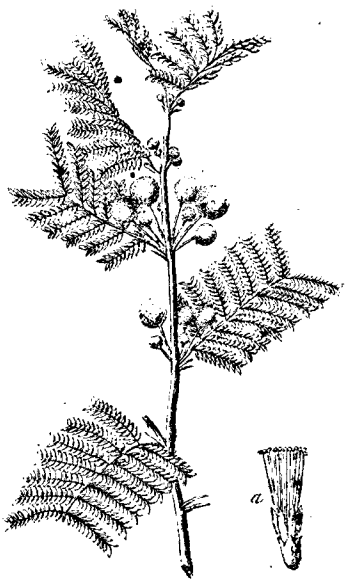


Fig. 131.

L'*Acacia seyal*, de Sénégambie, donne une gomme en larmes blanches,

dures, vitreuses et vermiculées; elle se trouve également dans la gomme du Sénégal.

L'*Acacia gummifera* se rencontre près de Mogador, et fournit très-probablement la gomme de Barbarie.

L'*Acacia decurrens* croît aux environs du port Jackson, dans la Nouvelle-Hollande; il produit une gomme différente de celle du Sénégal.

(M. GUIBOURT.)

Gomme arabique vraie. — Cette gomme est en petites larmes blanches et transparentes, se fendillant très-facilement à l'air, et paraissant opaques lorsqu'elles sont vues en masse. Elle reçoit quelquefois le nom de *gomme turique*, de Tor, petit port d'Arabie peu éloigné de l'isthme de Suez.

Gomme du Sénégal. — Le commerce fournit deux sortes de gommes du Sénégal. La première, celle du *bas du fleuve*, ou du Sénégal proprement dit, est la plus estimée. Lorsqu'elle est privée par le triage d'une petite quantité de gommes particulières et de quelques autres substances qui s'y trouvent mêlées, elle se compose, soit de larmes sèches, dures, non friables, peu volumineuses, rondes, ovales ou vermiculées, ridées à l'extérieur, vitreuses et transparentes à l'intérieur, d'une couleur jaune très-pâle ou presque blanche, soit de morceaux plus gros, sphériques ou ovales, pesant quelquefois jusqu'à 500 grammes, moins secs, moins transparents et d'une couleur jaune ou rouge. Cette gomme est entièrement soluble dans l'eau; sa dissolution se trouble abondamment par l'oxalate d'ammoniaque et est entièrement précipitée par l'alcool.

La seconde gomme, celle du *haut du fleuve*, ou *gomme de Galam*, est en morceaux beaucoup moins réguliers que la précédente, souvent anguleuse ou brisée, mêlée de menus fragments et offrant un brillant que n'a pas la gomme du bas fleuve. Il arrive aussi que les morceaux, vitreux et transparents à l'intérieur, sont recouverts d'une couche fendillée et opaque. Tous ces caractères sont dus à ce que cette gomme se rapproche de la gomme arabique vraie; elle se fendille et devient friable à l'air.

La gomme du Sénégal renferme constamment une certaine quantité des gommes suivantes :

Gomme pelliculée. — Cette gomme, quelquefois bleuâtre, le plus souvent jaune rougeâtre, moins transparente que celle du Sénégal, présente une pellicule jaune, opaque, qui recouvre presque toujours quelques points de sa surface. La gomme pelliculée se dissout moins facilement que les variétés précédentes. La liqueur filtrée rougit le tournesol et précipite abondamment par l'oxalate d'ammoniaque.

Gomme verte. — Cette variété doit son nom à la couleur verte qu'elle possède; mais, soumise à l'influence de la lumière, elle devient d'un blanc jaunâtre. Sa surface est luisante et mamelonnée, l'intérieur est vitreux et transparent; l'eau ne la dissout qu'en partie.

Gomme luisante et mamelonnée. — Cette gomme est à peine colorée en

morceaux irréguliers, allongés, creux à l'intérieur, toujours d'une apparence glacée et à surface mamelonnée; elle est en nature insoluble dans l'eau.

Il existe encore un grand nombre de gommes, telles que les gommes lignirode de l'Inde, pelliculée, de France, de Barbarie, de Sicile, de l'Inde éléphantine, de l'Australie, de Bonne-Espérance, de Madagascar, sapote du Chili, et de Bassora. Cette dernière est blanche ou de couleur de miel, comme farineuse et argentée à sa surface; elle est en morceaux plats et allongés. Mise dans l'eau, elle se gonfle considérablement et se convertit en une gelée transparente dont les parties n'ont aucune liaison entre elles. Cette gomme est formée d'arabine et de bassorine.

GOMME DE CERISIER.

La gomme de cerisier découle du cerisier, du merisier, du prunier et de l'abricotier. Elle suinte spontanément du tronc et des branches de ces arbres devenus vieux. Elle est d'abord liquide et incolore, mais elle brunit en se desséchant à l'air. Le commerce la présente en gros morceaux agglutinés, luisants, transparents, rouges. Elle ne se dissout qu'en partie dans l'eau, avec laquelle elle forme un mucilage épais.

GOMME ADRAGANTE.

La gomme adragante est retirée d'une astragale (*fig.* 132) (*Astragalus verus*), arbrisseau qui croît dans les provinces septentrionales de la Perse, l'Asie Mineure et l'Arménie. Cette substance est blanche ou jaune, peu soluble dans l'eau, dans laquelle elle se gonfle considérablement et forme un mucilage épais. Le commerce fournit la gomme adragante sous deux variétés : l'une, en filets déliés, est appelée *vermiculée;* l'autre, la gomme adragante en *plaques*, forme des morceaux plats, marqués d'élévations arquées ou concentriques. Les différences de ces deux gommes proviennent du mode d'extraction : la première est celle

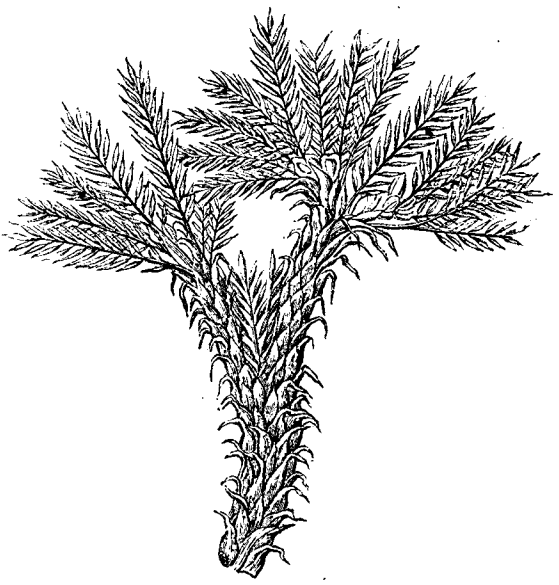


Fig. 132.

qui exsude naturellement à travers l'écorce, tandis que la seconde est obtenue par des incisions.

M. Hugo Mohl, en faisant l'étude microscopique de la gomme adragante, a vu qu'une plaque de cette gomme, après avoir été gonflée dans l'eau, donne un mucilage enkysté renfermant une grande quantité de cellules, à parois épaisses, incolores, gélatineuses, composées de couches très-développées et en partie distinctes. Lorsque les cellules sont mises en contact avec du chlorure de zinc iodé, leurs couches internes prennent une teinte violette intense, coloration qui se montre également sur quelques couches minces situées dans l'épaisseur de la paroi, et entre lesquelles se trouve interposée de la matière gélatineuse incolore et abondante. Souvent cette substance, qui n'éprouve aucune action du réactif, exsude au dehors de la paroi par des couches colorées les plus externes. Au centre des cellules de gomme adragante se trouve presque toujours de la fécule en petits grains.

Cette structure est toujours plus évidente dans la gomme adragante en plaques que dans les échantillons vermiculés qui présentent une proportion bien plus considérable de mucilage enkysté, et dont les cellules offrent une composition bien moins parfaite.

M. Hugo Mohl suppose que la gomme adragante n'est pas un suc sécrété, qui s'est concrété à l'air, comme le pensaient De Candolle, Labillardière et Treviranus, ou bien un organisme cryptogamique indépendant, comme l'a annoncé M. Kützing; mais qu'elle provient d'une transformation plus ou moins complète des cellules et des rayons médullaires en une substance gélatineuse, qui se gonfle, par l'action de l'eau, de plusieurs centaines de fois la grosseur primitive des cellules. L'organisation intéressante de la moelle et des rayons médullaires des astragales de la section des *Tragacantha* vient confirmer cette opinion. M. Hugo Mohl a trouvé que ni le bois, formé de couches annuelles minces, ni l'écorce, ne présentent rien d'extraordinaire, tandis que la moelle et les rayons médullaires se montrent à l'œil nu sous l'apparence d'une matière gommeuse dure, transparente, susceptible de se gonfler dans l'eau, et qui souvent s'est plus ou moins extravasée sur les points où la tige a été coupée. L'examen microscopique démontre que la moelle et les rayons médullaires sont transformés en gomme adragante, et que cette transformation est plus ou moins parfaite.

Dans le plus grand nombre des cas, la couche la plus externe et la couche adjacente aux fibres ligneuses des rayons médullaires se présentent sous la forme de parenchyme ordinaire, constitué par des parois minces; presque jamais cette couche de cellules non modifiées ne présente une grande épaisseur; les cellules de la moelle et des rayons médullaires observés aux extrémités des branches offrent toute la disposition ordinaire, c'est-à-dire des parois minces, ce qui démontre d'une manière bien évidente que les parties transformées en gomme adragante sont le résultat de la transformation des cellules.

Elles se présentent alors sous la forme d'une matière transparente, comme cornée, quand elle est sèche, très-augmentée de volume et mucilagineuse, lorsqu'elle est humide. Quand la modification n'est pas très-avancée, on les distingue facilement à leurs parois très-épaissies et constituées par un grand nombre de couches minces, superposées les unes aux autres; mais leurs contours sont encore anguleux, et leur disposition, les unes par rapport aux autres, n'offre aucune différence avec celle des cellules parenchymateuses de la moelle des extrémités des branches. Plus tard, quand la modification est arrivée à un degré plus avancé, ces cellules se gonflent en globules, sous l'action de l'eau, et s'isolent plus ou moins complétement les unes des autres : dans ce cas elles sont encore parfaitement entières, et ce n'est qu'exceptionnellement que l'iode indique qu'elles sont rompues et ont laissé passer du mucilage dans le liquide. Si l'on examine des cellules complétement transformées en gomme adragante, on ne distingue plus, en les mettant dans l'eau, les couches minces et superposées dont la réunion constitue leurs parois. La transformation de ces couches en une matière homogène se fait de la périphérie vers le centre, et il arrive un moment où les contours des cellules ne sont plus accusés, quoique cependant il y ait encore quelques-unes des couches les plus internes non altérées.

Les cellules transformées en gomme adragante prennent, quand on les met en contact avec de l'eau, des dimensions beaucoup plus grandes que celles des parois minces dont elles proviennent.

A mesure que la transformation des cellules devient plus complète, elles prennent une coloration moins intense par le chlorure de zinc iodé, ce qui tient à la prédominance progressive des couches incolores sur celles qui sont colorées. Comme la transformation de la moelle s'opère en une seule fois, il est probable que la sortie de la gomme adragante qui en résulte doit se faire aussi en une seule fois pour chaque point de la tige; quant à celle des rayons, l'expulsion est probablement effectuée à plusieurs reprises, et peut-être pendant plusieurs années, parce que les rayons médullaires ne sont pas modifiés à la fois en une partie de la tige.

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION ET LA PRODUCTION DES GOMMES.

On voit que les propriétés chimiques des gommes sont à peine connues : les relations qui existent entre les parties solubles et les corps insolubles que l'on trouve dans presque toutes les gommes n'ont pas été établies d'une manière précise.

La même obscurité règne encore sur les circonstances physiologiques qui déterminent la sécrétion de la gomme. Des observations intéressantes, dues à M. Decaisne, démontrent que la production anormale de la gomme, dans certains arbres, coïncide avec l'époque de la formation des parties ligneuses et qu'elle se fait à leurs dépens; mais nous ne connaissons pas le principe qui, par sa modification, produit, dans les arbres, la

substance gommeuse, et nous voyons avec étonnement une gomme neutre sortir d'un fruit acide.

C'est dans le but de connaître la composition et le mode de production des gommes dans l'organisation végétale que les expériences que nous allons décrire ont été entreprises. (FREMY.)

On a reconnu que l'acide sulfurique concentré pouvait faire éprouver à la gomme arabique une modification remarquable, et la changer en un nouveau corps entièrement insoluble dans l'eau. Cette réaction aurait été observée depuis longtemps si, pour se produire, elle n'exigeait pas des circonstances toutes spéciales.

La transformation de la gomme en substance insoluble ne s'opère ni sous l'influence de l'acide sulfurique étendu agissant sur une dissolution de gomme, ni par la réaction de l'acide sulfurique concentré mis en présence de la gomme pulvérisée.

Pour opérer facilement cette modification, on doit faire agir de l'acide sulfurique concentré sur de la gomme qui se trouve dans un état particulier d'hydratation.

Les circonstances favorables à l'expérience peuvent être réalisées de la manière suivante. On prépare d'abord un hydrate de gomme d'une viscosité telle, que la décantation le détache difficilement des vases qui le contiennent; on verse ce sirop épais dans un vase qui contient de l'acide sulfurique concentré : l'hydrate de gomme vient recouvrir le liquide acide sans se mélanger avec lui. On laisse le contact se prolonger pendant plusieurs heures; après ce temps, on reconnaît que la matière gommeuse s'est transformée en une sorte de membrane insoluble même dans l'eau bouillante.

Cette nouvelle substance a été désignée sous le nom d'*acide métagummique*.

L'acide métagummique résiste pendant plusieurs heures à l'action de l'eau bouillante; cet acide soumis, sous pression et à une température de 100 degrés, à l'action de l'eau, n'éprouve aucune modification : mais lorsqu'on le fait chauffer avec des traces de bases telles que la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, la baryte et la strontiane, il se dissout immédiatement et se modifie; car les acides ne le précipitent plus de sa dissolution alcaline. Il se change alors en un acide soluble, appelé *acide gummique*, qui reste en combinaison avec la base employée pour opérer la modification du corps insoluble dans l'eau.

Ces expériences sont donc de nature à modifier toutes les idées que l'on pouvait se faire jusqu'à présent sur la gomme arabique : cette substance, qui a été considérée jusqu'alors comme une matière neutre comparable à la dextrine, dérive d'un principe insoluble dans l'eau, l'acide métagummique, qui, sous l'influence des bases, perd son insolubilité dans l'eau, comme cela arrive à l'acide tartrique anhydre ou à la lactide, se transforme d'abord en acide gummique soluble, pour se combiner ensuite avec des traces de bases, et principalement de chaux,

et former ainsi de véritables sels qui constituent les gommes solubles.

On sait, d'après les observations de plusieurs chimistes, et principalement de celles de Vauquelin, que la gomme ne peut, dans aucun cas, être débarrassée des matières inorganiques qu'elle contient: lorsqu'on la calcine, elle laisse un résidu calcaire qui s'élève à 3 ou 4 centièmes. En outre la gomme est toujours précipitée d'une manière notable par l'oxalate d'ammoniaque.

Quand on traite la gomme par le sous-acétate de plomb, il se forme, comme on le sait, un composé insoluble : dans ce cas, la chaux se trouve séparée de la matière organique et reste unie à l'acide acétique. En faisant bouillir l'acide métagummique avec de la chaux, on obtient une substance soluble et identique avec la gomme arabique: ainsi que la gomme, elle est neutre, insipide, incristallisable, soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool et le sous-acétate de plomb; soumise à la calcination, elle laisse 3 pour 100 de cendres calcaires, comme la gomme arabique.

Tous ces faits démontrent que la gomme est réellement une combinaison de chaux avec un acide organique, et non un principe immédiat neutre, comme on l'a admis jusqu'à présent.

La gomme, traitée par l'acide oxalique et privée de chaux, ne produit pas d'acide métagummique insoluble, comme cela arrive lorsqu'elle est soumise à l'action de l'acide sulfurique, dans les conditions indiquées précédemment.

Ce fait peut être expliqué avec facilité. Lorsque l'acide sulfurique agit sur une matière organique, il peut non-seulement lui enlever de l'eau ou les bases minérales qu'elle contient, mais lui faire éprouver une modification isomérique que la chaleur peut également produire : ainsi, au moyen de l'acide oxalique et d'une légère torréfaction, on peut faire éprouver aussi à la gomme arabique la transformation que l'acide sulfurique opère avec tant de facilité: par cette nouvelle méthode, la gomme se transforme en acide métagummique; ce corps, sous l'influence de la chaux, reproduit immédiatement la gomme arabique.

Ainsi, dans cette dernière expérience, l'acide oxalique précipite la chaux contenue dans la gomme, et élimine l'acide gummique, qui est soluble dans l'eau; et la chaleur transforme cet acide soluble en acide métagummique insoluble.

On doit à M. Gélis une observation fort intéressante sur la gomme arabique, qui trouve aujourd'hui une explication très-simple. Ce chimiste a reconnu que, sous l'influence d'une température de 150° soutenue pendant plusieurs heures, la gomme devient insoluble dans l'eau, et que par l'action prolongée de l'eau bouillante, cette matière insoluble peut régénérer de la gomme. Dans ce cas il ne s'élimine pas sensiblement de matière calcaire : la gomme ne se change donc pas en acide métagummique; mais, sous l'influence de la chaleur, la gomme (*gummate de chaux*) éprouve une transformation isomérique et produit du métagummate de chaux insoluble.

On comprend donc facilement que le corps obtenu par M. Gélis puisse régénérer de la gomme par l'action de l'eau bouillante, tandis que l'acide métagummique obtenu par les précédentes méthodes ne puisse régénérer des gommes que sous l'influence des bases.

Il n'est pas surprenant de voir la gomme, qui est un sel calcaire, contenir seulement 3 pour 100 de chaux. En effet, les acides gommeux et gélatineux qui se trouvent encore rapprochés des substances organisées, ont toujours une capacité de saturation très-faible, qui ensuite augmente à mesure que nos réactifs les éloignent de l'organisation.

C'est ce principe important qui a été développé plus haut dans les recherches sur les matières gélatineuses des végétaux : on a vu, dans cette série remarquable, les premiers acides gélatineux présenter une capacité de saturation aussi faible que celle qui caractérise l'acide de la gomme.

Ainsi, d'après ces expériences, la gomme serait comparable aux composés pectiques; elle dériverait d'une substance insoluble, l'acide métagummique, comme les corps gélatineux des végétaux dérivent d'une matière insoluble, qui est la pectose.

L'analyse élémentaire de l'acide métagummique a donné les nombres suivants :

C.....	41,10	.....	40,82
H.....	5,93	.....	6,10
O.....	52,97	.....	53,08
	100,00.		100,00

Ces nombres s'éloignent d'une manière sensible de ceux qui représentent la composition de la gomme brute : mais comme cette dernière substance n'a jamais été débarrassée préalablement de la chaux qu'elle contient, son analyse ne peut pas être considérée comme exacte.

Les carbonates alcalins réagissent très-rapidement sur la cérasine, en donnant naissance à du carbonate de chaux et à des gommes entièrement comparables à celles que l'on obtient directement par l'action des bases sur l'acide métagummique.

Les acides étendus et employés à froid décomposent la cérasine, s'emparent de la chaux contenue dans cette substance, et éliminent de l'acide métagummique qui, par l'action de la chaux, reproduit de la gomme arabique.

La cérasine n'est donc pas un principe immédiat neutre; on doit considérer cette substance comme une combinaison de chaux avec l'acide métagummique.

La cérasine naturelle est identique avec le produit insoluble obtenu par M. Gélis en chauffant la gomme à 150° : ces deux corps reproduisent la gomme arabique dans les mêmes circonstances. Cette transformation, qui s'opère par l'action de l'eau bouillante, peut se faire aussi sous l'influence de la végétation; il est donc naturel de rencontrer dans

l'organisation végétale des mélanges de gomme arabique et de cérasine, puisque ces deux corps doivent être considérés comme constituant deux états isomériques du même composé calcaire.

La sécrétion gommeuse qui vient se solidifier souvent à l'extérieur d'un fruit acide, se trouve toujours en communication avec un dépôt intérieur d'une matière gélatineuse identique avec la cérasine, et qui est formée comme elle par la combinaison de la chaux avec l'acide métagummique : c'est donc la modification isomérique de ce composé calcaire et gélatineux qui produit la gomme neutre qui sort du fruit.

Il existe enfin des gommes qui, comme celle de Bassora, semblent s'éloigner des précédentes par leurs propriétés et leur constitution ; elles ne contiennent pas sensiblement de parties solubles, et sont formées par une substance qui éprouve dans l'eau un gonflement considérable.

La gomme de Bassora contient une substance gélatineuse et acide présentant une certaine analogie avec l'acide métagummique, mais qui ne doit pas être cependant confondue avec lui.

Lorsqu'on soumet la matière insoluble de la gomme de Bassora à l'action des bases alcalines et alcalino-terreuses, on obtient de véritables substances gommeuses, solubles, insipides, incristallisables, insolubles dans l'alcool comme la gomme arabique, mais qui sont précipitées par l'acétate neutre de plomb, tandis que ce réactif, comme on le sait, n'exerce aucune action sur la gomme ordinaire.

Il résulte donc de ces dernières observations que les parties gélatineuses contenues dans les gommes peuvent se changer en substances gommeuses solubles, sous l'influence de l'eau bouillante ou par l'action des bases, mais que ces dernières ne présentent pas toujours des propriétés identiques.

Les gommes solubles, véritables composés calcaires, paraissent donc dériver de principes gélatineux différents et constituer plusieurs termes d'une même série organique.

Tels sont les faits nouveaux qui ont été observés sur les gommes ; nous les résumerons de la manière suivante :

1° La gomme arabique n'est pas un principe immédiat neutre ; on doit la considérer comme résultant de la combinaison de la chaux avec un acide très-faible, soluble dans l'eau, nommé *acide gummique*.

2° Cet acide peut éprouver une modification isomérique et devenir insoluble, soit par l'action de la chaleur, soit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré : on a donné le nom d'*acide métagummique* à ce composé insoluble.

3° Les bases, et principalement la chaux, transforment cet acide insoluble en gummate de chaux, qui présente tous les caractères chimiques de la gomme arabique.

4° Le composé calcaire soluble qui forme la gomme ordinaire peut éprouver aussi par la chaleur une modification isomérique, comme

M. Gélis l'a démontré, et se transformer en un corps insoluble qui est le métagummate de chaux : cette substance insoluble reprend de la solubilité par l'action de l'eau bouillante ou sous l'influence de la végétation. Elle existe dans l'organisation végétale : c'est elle qui forme la partie gélatineuse de certaines gommes, comme celles du cerisier; on la trouve dans le tissu ligneux et dans le péricarpe charnu de quelques fruits ; sa modification isomérique peut rendre compte de la production des gommes solubles.

5° Il existe dans l'organisation végétale plusieurs corps gélatineux insolubles qui, par leurs transformations, produisent des gommes différentes : ainsi la partie insoluble de la gomme de Bassora, modifiée par l'action des alcalis, donne une gomme qui ne doit pas être confondue avec la gomme arabique ; les réactifs établissent entre ces deux corps des différences tranchées.

6° Lorsqu'on voit avec quelle facilité la gomme et ses dérivés peuvent, en éprouvant une modification isomérique, se transformer en substances insolubles, on peut espérer que l'industrie, profitant de ces indications et les rendant pratiques, pourra un jour donner facilement de l'insolubilité à la gomme, et l'employer, comme l'albumine, à la fixation des couleurs insolubles.

Les anatomistes croient généralement que, chez les Amygdalées, la gomme est sécrétée par les cellules de l'écorce interne, qui la déposeraient dans les méats intercellulaires, où elle s'accumulerait en si grande quantité, sous l'influence de certaines circonstances, qu'à la fin elle déchirerait l'écorce et s'écoulerait en dehors.

M. Trécul pense que la gomme rejetée par les arbres de nos cultures n'est pas sécrétée dans l'écorce, mais dans le corps ligneux ; et que ce que l'on a pris pour des canaux gommeux, dans l'écorce des Amygdalées, est un réseau de cellules d'une structure particulière.

Pour cet anatomiste, la gomme est due à une maladie de l'arbre qui provient de diverses causes qui ont toutes pour effet d'accumuler sur les mêmes points une quantité de séve trop considérable. Elle naît d'une nutrition trop abondante des nouveaux tissus. Quand ceux-ci reçoivent trop de sucs, les jeunes cellules de la couche génératrice, principalement aux endroits où devaient, en apparence, être formés les vaisseaux, sont résorbées. Il en résulte des lacunes pleines de liquide auquel se mêlent le contenu des cellules dissoutes, les membranes non complétement liquéfiées, et des cellules entières détachées du pourtour désagrégé de ces cavités accidentelles.

A ce moment aucune trace de gomme n'est apparue. Celle-ci n'est même que rarement ou jamais découverte dans les lacunes entourées de très-jeunes tissus. Ce n'est ordinairement qu'assez longtemps après la résorption que la gomme commence à se montrer. Elle fait sa première apparition au pourtour des lacunes, sous la forme de productions incolores, souvent mamelonnées, d'aspect gélatineux, qui remplissent pro-

gressivement ces lacunes, où elles peuvent se colorer en jaune ou en brun.

Le séjour de la gomme dans l'écorce, en entretenant une humidité constante, devient très-pernicieux. En effet, une fermentation s'établit, les liquides s'acidifient, et concourent puissamment à la destruction des tissus dans lesquels ils se répandent.

ACIDE MUCIQUE. $C^{12}H^8O^{14},2HO$.

C^{12}.....	900,00	.....	34,28
H^8.....	100,00	.....	3,80
O^{14}.....	1400,00	.....	53,33
$(HO)^2$.....	225,00	.....	8,59
	2625,00		100,00

Propriétés. — L'acide mucique, découvert par Schéele en 1780, cristallise en tables incolores à base carrée. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 6 parties d'eau bouillante et insoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout en se colorant en rouge cramoisi.

Lorsqu'on le soumet pendant longtemps à l'action de l'eau bouillante, il s'hydrate, éprouve une modification isomérique, et se transforme en un acide plus soluble et plus énergique que l'acide mucique, qui a été appelé *acide pyromucique;* dans cet état il forme des sels différents des mucates : 100 parties d'eau bouillante dissolvent 5,8 parties d'acide pyromucique et seulement 1,5 parties d'acide mucique non modifié.

(M. Malaguti.)

Chauffé avec de la potasse caustique, l'acide mucique se convertit en un mélange d'acétate et d'oxalate de potasse.

Préparation. — On obtient l'acide mucique en faisant bouillir 1 partie de gomme avec 4 parties d'acide azotique d'une densité de 1,35, étendu du quart de son poids d'eau. La liqueur abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide mucique. Cet acide doit être purifié, car il retient toujours du mucate de chaux : il faut le combiner avec de la potasse, le précipiter par un acide, et le purifier ensuite par cristallisation.

La gomme n'est pas la seule substance qui puisse produire cet acide, car le sucre de lait et la pectine se convertissent aussi en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique. La formation de cet acide est presque toujours accompagnée de celle de l'acide oxalique et de l'acide tartrique.

MUCATES.

L'acide mucique est bibasique; les mucates neutres ont pour formule générale, $(MO)^2,C^{12}H^8O^{14}$, et les bimucates, $MO,HO,C^{12}H^8O^{14}$.

Les sels à base d'alcali sont très-solubles dans l'eau; les autres mucates sont à peu près insolubles.

Lorsqu'on verse un acide dans la dissolution aqueuse d'un mucate, il se dépose de l'acide mucique.

Les mucates, chauffés fortement, répandent une odeur de caramel.

La composition des principaux mucates a été déterminée par Hagen.

Mucate de potasse. $(KO)^2,C^{12}H^8O^{14},HO$. — Ce sel est blanc et grenu; il perd son eau de cristallisation à 100°. On l'obtient en neutralisant une dissolution d'acide mucique par de la potasse.

Bimucate de potasse. $KO,HO,C^{12}H^8O^{14},HO$. — Le bimucate de potasse forme de petits cristaux transparents et solubles dans l'eau.

Pour l'obtenir, on partage une dissolution d'acide mucique en deux parties égales : l'une de ces parties est saturée par de la potasse; on ajoute ensuite dans la liqueur la partie qui a été mise en réserve, et l'on évapore convenablement ce mélange.

Mucate de soude. $(NaO)^2,C^{12}H^8O^{14},9HO$. — Ce sel s'obtient en cristaux limpides; il perd 8 pour 100 d'eau à 100°.

Mucate d'ammoniaque. $(AzH^3,HO)^2,C^{12}H^8O^{14}$. — Le mucate neutre d'ammoniaque forme des prismes aplatis, inodores, insipides et solubles dans l'eau.

Ce sel se ramollit à 22°, et se décompose à quelques degrés au-dessus de cette température.

Nous reviendrons plus loin sur cette décomposition.

On obtient le mucate d'ammoniaque en abandonnant à elle-même une dissolution d'acide mucique qui a été neutralisée à chaud par du carbonate d'ammoniaque.

Mucate de lithine. — Ce sel offre l'aspect d'aiguilles incolores et brillantes; il est très-soluble dans l'eau.

Mucate de baryte. $(BaO)^2,C^{12}H^8O^{14},3HO$. — Le mucate de baryte est cristallin. Pour l'obtenir, on verse du chlorure de baryum dans une dissolution d'acide mucique, puis on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur.

On obtient aussi le mucate de baryte en mélangeant des dissolutions de chlorure de baryum et de mucate d'ammoniaque; mais dans ce cas la précipitation est lente et doit être activée, soit par l'agitation, soit par l'ébullition de la liqueur.

Mucate de strontiane. — Le mucate de strontiane présente une grande analogie avec le sel de baryte.

Mucate de chaux. $(CaO)^2,C^{12}H^8O^{14},3HO$. — Ce sel est blanc, pulvéru-

lent, peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'acide acétique. On le produit en mélangeant des dissolutions de mucate d'ammoniaque et de chlorure de calcium.

Mucate de magnésie. $(MgO)^2,C^{12}H^8O^{14},4HO$. — Le mucate de magnésie est le précipité blanc que l'on obtient en mélangeant des dissolutions concentrées de mucate d'ammoniaque et de sulfate de magnésie.

Mucates d'alumine. — Lorsqu'on traite l'alumine hydratée par une dissolution bouillante d'acide mucique, il se forme un sel neutre qui se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Les eaux mères de ce sel donnent, par la concentration, un bimucate d'alumine cristallin et très-soluble dans l'eau.

Mucate de protoxyde de fer. $(FeO)^2,C^{12}H^8O^{14},4HO$ (à 100°). — Le mucate de fer est blanc, pulvérulent et inaltérable à l'air. Ce sel, chauffé à 150°, se transforme en une masse brune spontanément inflammable à l'air.

On obtient le mucate de protoxyde de fer en précipitant du sulfate de fer au minimum par du mucate de soude.

Mucate de sesqui-oxyde de chrôme et de potasse. $Cr^2O^3,KO,C^{12}H^8O^{14},7HO$. — Ce sel s'obtient en faisant réagir de l'acide mucique sur du bichromate de potasse. (M. Malaguti.)

Mucate de plomb. $(PbO)^2,C^{12}H^8O^{14},2HO$ (à 100°). — Le mucate de plomb offre l'aspect d'une poudre blanche grenue. Il est insoluble dans l'eau et devient anhydre à 150°, en prenant une coloration d'un brun jaunâtre.

On produit le mucate de plomb en mélangeant des dissolutions d'acide mucique et d'acétate de plomb.

Mucate de plomb ammoniacal. — Ce mucate se forme quand on mélange des dissolutions de mucamide et d'acétate de plomb ammoniacal.

Sous-mucate de plomb. — Ce sel est insoluble dans l'eau. On l'obtient en versant une dissolution de mucate d'ammoniaque dans une dissolution d'acétate de plomb tribasique.

Mucate de cuivre. $(CuO)^2,C^{12}H^8O^{14},HO$ (à 100°). — Le mucate de cuivre est bleuâtre, pulvérulent et insoluble dans l'eau. Ce sel prend naissance quand on mélange des dissolutions de mucate d'ammoniaque et de sulfate de cuivre.

Mucate d'argent. $(AgO)^2,C^{12}H^8O^{14}$. — Le mucate d'argent est le précipité blanc et caillebotté que l'on produit en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution de mucate d'ammoniaque.

Mucate de mercure. — Ce sel est blanc; il se précipite lorsqu'on mélange des dissolutions d'acide mucique et d'azotate de protoxyde de mercure.

ACIDE PYROMUCIQUE. $C^{10}H^3O^5,HO$.

C^{10}.....	750,00	.....	53,57
H^3.....	37,50	.....	2,67
O^5.....	500,00	.....	35,71
HO.....	112,50	.....	8,05
	1400,00		100,00

Lorsqu'on soumet l'acide mucique à la distillation, il perd de l'eau, de l'acide carbonique, et se change en *acide pyromucique*, selon l'équation :

$$C^{12}H^8O^{14},2HO = C^{10}H^3O^5,HO + 2CO^2 + 6HO.$$

Propriétés. — L'acide pyromucique pur offre l'aspect de lamelles incolores et brillantes. Il est inodore, fusible à 130° et volatil sans décomposition. Il se dissout dans 26 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

L'acide pyromucique est isomérique avec l'acide pyroméconique; mais on distingue facilement ces deux acides aux caractères suivants :

1° L'acide pyromucique communique une teinte verdâtre aux sels de peroxyde de fer, tandis que l'acide pyroméconique les colore en rouge de sang.

2° L'acide pyromucique précipite le sous-acétate de plomb, tandis que l'acide pyroméconique ne produit aucun trouble dans la dissolution de ce sel.

L'acide pyromucique présente la même composition que l'acide citraconique; mais il en diffère par ses propriétés.

PYROMUCATES.

Les pyromucates sont monobasiques et ont, par conséquent, pour formule générale, $MO,C^{10}H^3O^5$.

La plupart des pyromucates sont solubles dans l'eau. Ils se dissolvent tous dans un excès d'acide.

Pyromucate de potasse. $KO,C^{10}H^3O^5$. — Ce sel est blanc, grenu et déliquescent à l'air. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on fait agir du brôme sur du pyromucate de potasse, il se forme une huile très-dense, de couleur rouge, et il se dégage une odeur pénétrante, semblable à celle qui se manifeste dans l'action du brôme sur le citraconate neutre de potasse. (M. Cahours.)

Pyromucate de soude. $NaO,C^{10}H^3O^5$. — Le pyromucate de soude est moins déliquescent que le précédent; il cristallise difficilement.

Pyromucates de baryte, de strontiane et de chaux. — Ces sels sont cristallins, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Pyromucate de protoxyde de fer. $FeO,C^{10}H^3O^5$. — Ce sel est très-soluble dans l'eau. On le prépare en attaquant du fer par une dissolution d'acide pyromucique.

Pyromucate de nickel. $NiO,C^{10}H^3O^5$. — Le pyromucate de nickel est un précipité vert-pomme.

Pyromucate de zinc. $ZnO,C^{10}H^3O^5$. —Le pyromucate de zinc est blanc. Pour l'obtenir, on attaque du zinc par une dissolution bouillante d'acide pyromucique.

Pyromucate de plomb. $KO,C^{10}H^3O^4$. — Ce sel est blanc et peu soluble dans l'eau. Il présente une propriété qui peut servir à caractériser l'acide pyromucique.

Lorsqu'on évapore sa dissolution, il se précipite à l'état de gouttelettes huileuses, et se rend à la surface du liquide; puis, après le refroidissement, il devient visqueux, perd sa transparence et acquiert une certaine dureté.

Le pyromucate de plomb s'obtient en versant de l'acide pyromucique ou un pyromucate alcalin dans une dissolution de sous-acétate de plomb.

On le produit aussi en traitant du carbonate de plomb par une dissolution bouillante d'acide pyromucique.

Pyromucate de cuivre. — Le pyromucate de cuivre est cristallin, d'un bleu verdâtre et peu soluble dans l'eau.

Pyromucate d'argent. $AgO,C^{10}H^3O^4$. — Le pyromucate d'argent forme de petites paillettes blanches, solubles dans l'eau.

La dissolution de ce sel noircit quand on l'évapore.

Pyromucate de mercure. — Ce sel est blanc, amorphe et insoluble dans l'eau.

MUCAMIDE. — PYROMUCAMIDE. — PYROMUCAMIDE BI-AMIDÉE.

L'éther mucique, mis en contact avec l'ammoniaque liquide, se transforme sur-le-champ en mucamide; cette substance est blanche, légèrement soluble dans l'eau bouillante.

A 220°, le mucate d'ammoniaque se ramollit, se colore, dégage de l'acide carbonique, de l'eau, du carbonate d'ammoniaque, de l'acide pyromucique, une amide particulière, la *pyromucamide bi-amidée*, et laisse un résidu de charbon et de paracyanogène.

A 200°, la mucamide brunit; à 208°, elle dégage de l'eau; à 220°, elle se ramollit, fond et donne de la pyromucamide bi-amidée, de l'acide pyromucique, de l'acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque; à 240°, la décomposition est terminée : le résidu est composé de charbon et de paracyanogène.

La pyromucamide bi-amidée cristallise en lames hexagonales ou octogonales, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 150° et d'une saveur extrêmement sucrée.

La pyromucamide cristallise en prismes droits à quatre pans, à base rectangulaire, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau, fusibles à 130°, d'une saveur à peine sucrée.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES BOIS.

Le bois est plus dense que l'eau; il ne flotte à la surface de ce liquide qu'à cause de l'air qu'il contient dans ses pores. La densité d'un bois blanc, d'érable ou de sapin, est égale à 1,46; celle des bois lourds, de chêne ou de hêtre, est de 1,53. Du reste, l'âge, le climat, la nature du sol, exercent une grande influence sur la densité d'une même espèce de bois.

Le bois vert contient, en moyenne, 40 pour 100 d'eau : par une dessiccation de 8° à 10°, il n'en perd que 25 pour 100. C'est dans cet état que se trouve ordinairement le bois, qui contient par conséquent le quart de son poids d'eau.

Lorsqu'un bois est exposé à l'action de la chaleur, il perd une quantité d'eau qui augmente avec la température. D'après M. Violette, le bois vert, soumis à la température de 100°, perd 45 pour 100 de son poids.

D'après M. Le Play, le bois, au moment de l'abattage, renferme une quantité d'eau qui est rarement inférieure à 0,45; dans les forêts de l'Europe centrale, les bois coupés pendant l'hiver retiennent encore à la fin de l'été plus de 0,40 d'eau; cette proportion est souvent réduite à 0,33, quand ils sont employés dans les usines et dans l'économie domestique; et enfin les bois conservés pendant plusieurs années dans un lieu sec retiennent encore de 0,15 à 0,20 d'eau. Lorsque le bois a été fortement desséché et qu'il est exposé à l'air, dans les circonstances ordinaires, il prend à peu près 5 pour 100 d'eau pendant les trois pre-

miers jours, et il continue à en absorber jusqu'à ce qu'il en contienne 14 à 16 pour 100 ; alors il devient très-hygrométrique, et perd ou absorbe l'eau suivant l'état de sécheresse ou d'humidité de l'air.

Les bois humides donnent, sous le même poids, beaucoup moins de chaleur que ceux qui sont secs, parce que l'eau est évidemment nuisible à la combustion, et demande une grande quantité de chaleur pour passer à l'état de vapeur.

L'emploi des bois secs présente un si grand avantage, que, dans un grand nombre d'usines, non-seulement on ne reçoit que des bois aussi secs qu'ils peuvent l'être par une dessiccation à l'air, mais encore on les fait sécher dans des étuves.

Dans les forges de Lippitzbach, sur la Drave inférieure, en Carinthie, on dessèche le bois en brûlant une partie de ce combustible, dans un bâtiment spécial dont la figure 133 représente une coupe dans le sens de la longueur du foyer, et qui se compose d'une chambre rectangulaire de

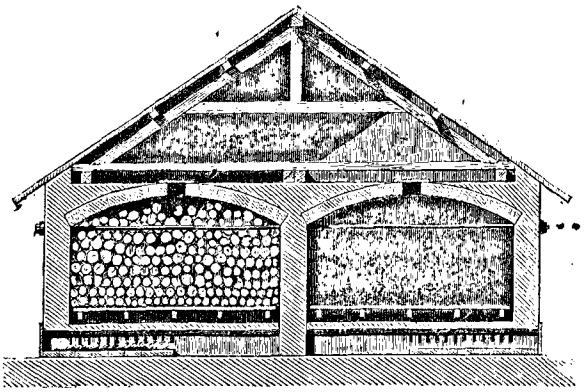


Fig. 133.

maçonnerie, de $8^{m},55$ sur $5^{m},52$, ayant pour paroi supérieure une voûte dont le sommet s'élève à $4^{m},37$ au-dessus du sol. Cette chambre est partagée en deux étages par un grillage horizontal : le compartiment supérieur, d'un volume de 130 mètres cubes, reçoit la charge de bois à dessécher ; dans le compartiment inférieur, de 60 mètres cubes environ, se prépare l'agent de cette conversion, c'est-à-dire un courant de gaz brûlés, portés à une température modérée, insuffisante pour provoquer la carbonisation. Le grillage formant la séparation des deux compartiments se compose simplement de poutres scellées par leurs extrémités dans les parois de la chambre, et de poutrelles mobiles placées transversalement sur les premières, et dont l'écartement est réglé d'après les dimensions des bûches de bois. Le bois est chargé dans le four, en partie par deux portes latérales dont le seuil est au niveau du grillage, en partie par trois orifices pratiqués dans la voûte. Pour faciliter la circulation des gaz

chauds au milieu de la masse à dessécher, on y réserve plus de vides qu'il n'en existe dans le bois cordé : ainsi, on ne charge dans le four dont il s'agit ici que 108 stères de bois, c'est-à-dire les 83 centièmes du volume disponible. Le rapport du plein au vide, qui est de 0,67 environ dans le bois cordé, se trouve donc réduit dans cette charge à 0,56.

Des foyers, qui remplissent en partie le compartiment inférieur de la chambre, fournissent le courant de gaz chauds nécessaire à la préparation du bois sec. Ils se composent chacun d'une galerie voûtée large de $0^m,47$, haute de $0^m,68$, et occupant en longueur toute la largeur de la chambre. Le combustible, qui se compose en partie de copeaux et de débris provenant de la fente du bois, est chargé sur deux rangées de briques servant de chenets, sur un espace de 2 mètres environ, par une porte de tôle, au-dessous de laquelle arrive constamment un fort courant d'air. La flamme et l'air en excès se portent d'abord, en rasant le sol, vers l'extrémité postérieure du foyer ; de là ils reviennent en sens inverse en léchant la voûte, et ordinairement ils se trouvent convertis, par leur réaction mutuelle, en gaz brûlés lorsqu'ils sont revenus dans la partie du foyer contiguë à la porte de chauffe. Dans ce trajet, ces gaz cèdent d'abord une partie de leur chaleur sensible aux parois du foyer qui la dispersent par rayonnement; ils se refroidissent encore, en se mélangeant avec de l'air affluant directement par les interstices de la porte, avant de déboucher par de nombreux ouvreaux dans le compartiment inférieur de la chambre. Dans cette région, la température des gaz brûlés subit un abaissement considérable, par suite du rayonnement exercé sur la masse supérieure. Cependant, en raison de la température élevée qu'ils retiennent, ces gaz s'élèvent dans la portion de la masse ligneuse située au-dessus des fourneaux du foyer, et contiguë à la paroi de la chambre, où sont pratiquées les parois de chauffe. De là les gaz se rendent, en longeant la voûte, vers la paroi opposée de la chambre; plus ou moins refroidis par le contact du bois et par l'absorption de la vapeur d'eau, ils redescendent le long de cette paroi, rasent le sol du compartiment inférieur de la chambre au-dessous du niveau des ouvreaux du foyer, et ils débouchent enfin au dehors par six orifices ayant ensemble 14 décimètres carrés, à une température qui s'élève graduellement, à mesure qu'avance l'opération, de 30° à 90° centigrades. Le temps nécessaire pour l'évaporation d'une charge varie selon l'état hygrométrique du bois et la température atmosphérique : la durée du feu peut être réduite en été à deux jours et demi; elle peut s'étendre en hiver jusqu'à six jours. Lorsqu'on juge à l'apparence des gaz qu'ils ne sont plus chargés de vapeur d'eau, on cesse de chauffer, on ouvre les portes latérales et les orifices pratiqués dans la voûte ; on refroidit par là les parois de la chambre ainsi que le bois, et l'on procède bientôt au déchargement. La consommation du bois varie avec la durée de l'opération; on l'évalue en moyenne à 0,33 du poids de bois desséché. (M. Le Play.)

On donne le nom d'*unité de chaleur*, ou de *calorie*, à la quantité de cha-

leur nécessaire pour élever la température d'un kilogramme d'eau de 1° du thermomètre centigrade.

On admet, quoique cela ne soit pas entièrement exact, que la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un poids P d'eau, du degré t au degré t', est représentée par $P(t'-t)$. Ainsi, pour élever 7 kilogrammes d'eau de 15° à 20°, il faudrait $7 \times (20-15)$, ou 35 unités de chaleur. La puissance calorifique d'un combustible sera donc représentée par le nombre d'unités de chaleur produites par la combustion complète de 1 kilogramme de ce combustible.

Welter avait admis que tous les combustibles dégagent la même quantité absolue de chaleur, lorsqu'ils se combinent avec la même quantité d'oxygène, ou, en d'autres termes, que la chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité d'oxygène entrée en combinaison. Les expériences de Dulong ne sont pas venues confirmer cette loi. En effet, des poids égaux de carbone et d'hydrogène prennent, pour se transformer en acide carbonique et en eau, des quantités d'oxygène qui sont entre elles dans le rapport de 1 à 3, tandis que les quantités de chaleur produites sont entre elles dans le rapport approximatif de 1 à 5.

Si la loi de Welter n'est pas exacte pour les combustibles qui diffèrent entre eux par leur état physique, comme le carbone et l'hydrogène, on peut la considérer comme s'approchant sensiblement de la vérité, lorsqu'on veut comparer le pouvoir calorifique de combustibles qui se trouvent à peu près dans le même état physique, comme le bois, la tourbe, la houille. En se fondant sur la loi de Welter, M. Berthier a fait connaître une méthode très-simple, déjà décrite dans le premier volume, qui permet d'apprécier la valeur calorifique d'un combustible sans connaître sa composition élémentaire. On mêle intimement 1 gramme de combustible à essayer avec 30 ou 40 grammes de litharge; on introduit le mélange dans un creuset de terre, et on le recouvre de 20 à 30 grammes de litharge. On place le creuset dans un fourneau et on le porte progressivement au rouge; on donne ensuite un coup de feu pour faire fondre la masse qui se trouve dans le creuset. On trouve dans le creuset une fois refroidi un culot de plomb recouvert d'une scorie formée par l'oxyde de plomb non réduit, les cendres du combustible et une certaine quantité de silice du creuset. On sépare très-facilement le culot de plomb de la scorie et l'on en détermine le poids. Dans cette opération, la partie combustible du corps soumis à l'essai se transforme complétement en eau et en acide carbonique sous l'influence de l'oxygène de l'oxyde de plomb. D'après la loi de Welter, le poids du plomb obtenu est donc exactement proportionnel à la quantité d'oxygène que le combustible a pris pour brûler, et, par suite, à son pouvoir calorifique. Or, on sait que le carbone pur peut réduire 34 fois son poids de plomb à l'état métallique. Si P représente le poids du combustible, le pouvoir calorifique du combustible essayé sera $\frac{P}{34} \times 7224 = 212{,}5$.

Plus un combustible contient de carbone et d'hydrogène, plus sa valeur calorifique est considérable.

Nous donnerons ici les nombres de calories obtenus pour quelques corps combustibles.

	Pour 1 litre de vapeur.	Pour 1 kilogr.
Carbone	7,858	7224
Hydrogène	3,130	34995
Hydrogène protocarboné	9,560	11900
Hydrogène bicarboné	15,300	12170
Oxyde de carbone	3,130	2500

Lorsqu'un combustible renferme l'oxygène et l'hydrogène dans les mêmes rapports que l'eau, son pouvoir calorifique peut être déterminé par la proportion de carbone qu'il contient. Si l'hydrogène est en excès, on transforme une partie de l'hydrogène en eau au moyen de tout l'oxygène, et l'on ajoute l'hydrogène en excès au carbone pour avoir le pouvoir calorifique. On voit donc que la composition élémentaire d'un combustible peut donner son pouvoir calorifique.

Rumford et Hassenfratz ont cherché à déterminer directement les quantités de chaleur produites par les différentes espèces de bois. Rumford se servait de son calorimètre; Hassenfratz employait le calorimètre à glace. Les expériences étaient faites sur des poids égaux de bois à divers états de dessiccation.

Rumford, en employant des bois de différente nature préalablement desséchés sur un poêle, a obtenu, pour leurs puissances calorifiques, des nombres qui ont varié de 3960 à 3450, et il a trouvé 2550 pour le bois à brûler ordinaire. On ne peut rien déduire de positif des expériences de Hassenfratz, parce qu'il n'a pas indiqué l'état hygrométrique des bois sur lesquels il a fait ses observations; les résultats qu'il a publiés sont que 1 kilogramme de bois peut fondre de 32 à 49 kilogrammes de glace; et comme 1 kilogramme de glace, en fondant, absorbe 79 calories, les limites extrêmes des puissances calorifiques observées sont $32 \times 79 = 2528$, et $49 \times 79 = 3871$, nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux qui ont été obtenus par Rumford.

Ces expériences donnent des résultats bien inférieurs à celui qui résulte de la composition des bois, mais elles ont été faites sur une très-petite échelle, et il est probable que les bois brûlés dans une petite enceinte, à une très-basse température, laissent dégager beaucoup de gaz combustibles. D'ailleurs, les puissances calorifiques observées par Rumford sur des bois desséchés ont varié à peu près de 15 pour 100, et par conséquent on ne peut considérer la moyenne des expériences que comme une approximation assez vague.

Les expériences faites sur une grande échelle, l'une aux anciens bains du Pont-Marie, l'autre à Wesserling, ont produit des résultats beaucoup

plus rapprochés de la puissance calorifique du bois, mais elles y conduisent. (PÉCLET.)

Dans l'établissement des bains du Pont-Marie, l'appareil de chauffage était disposé de telle manière que la fumée s'échappait à une température peu différente de celle de l'air. Dans un essai fait avec beaucoup de soin, on a brûlé 200 kilogrammes de bois pelard (1) en deux heures : l'effet produit a été équivalent à l'échauffement de 7180 kilogrammes d'eau à 85°. Ainsi on a recueilli $7180 \times 85 = 610{,}300$ unités de chaleur, ce qui donne, pour chaque kilogramme, environ 3000 calories. L'état hygrométrique du bois n'a point été observé; mais, en admettant qu'il contenait 0,25 d'eau, on trouverait 4000 calories pour la puissance calorifique du bois.

A Wesserling, dans une chaudière à vapeur chauffée au bois, on a obtenu, pour la moyenne de plusieurs jours d'expérience, $3^{kil},24$ de vapeur par kilogramme de bois. La fumée, à son entrée dans la cheminée, était à 250°, et elle conservait 10 pour 100 d'oxygène; par conséquent, la moitié seulement de l'oxygène de l'air avait été employée à la combustion. D'après cela, la puissance calorifique du bois se compose : 1° De la quantité de chaleur renfermée dans la vapeur produite, qui est égale à $3{,}24 \times 650 = 2106$. 2° De la quantité de chaleur entraînée par la fumée : or, le poids de l'air nécessaire pour brûler 1 kilogramme de bois est de $8^{kil},50$, en supposant que la moitié de l'air ait échappé à la combustion; d'ailleurs la capacité calorifique de l'air est à peu près le quart de celle de l'eau; la quantité de chaleur entraînée par la fumée a donc été de $8{,}50 \times 250 \times \frac{1}{4} = 532$. 3° De la quantité de chaleur absorbée par la vaporisation de l'eau renfermée dans le bois, qui est égale à $650 : 4 = 162$. Ainsi la puissance calorifique du bois, déduite de cette expérience, serait de $2106 + 552 + 162 = 2800$. En admettant, comme précédemment, que le bois renfermait 0,25 d'eau, la puissance calorifique du bois sec serait de 3733. En admettant 0,33 d'eau, elle serait de 4000 calories.

Ces dernières expériences, malgré l'incertitude relative à la quantité d'eau hygrométrique du bois employé, ne permettent pas de douter que la puissance calorifique du bois complétement desséché, déduite de l'expérience, ne s'accorde d'une manière satisfaisante avec celle qui résulte de sa composition.

La puissance calorifique des bois dépendant de leur état hygrométrique, et cet état pouvant varier dans des limites fort étendues, même dans des circonstances en apparence fort peu différentes, on ne peut réellement connaître la puissance calorifique du bois qu'on emploie,

(1) En France, on divise les bois de chauffage en *bois neufs*, *bois flottés* et *bois pelards*. Le *bois neuf* est celui qui a été transporté au lieu de la consommation en voitures ou en bateau ; le *bois flotté*, celui qui a été transporté en trains flottants ; enfin, le *bois pelard* n'est autre que le bois de chêne écorcé.

qu'après avoir constaté par expérience la quantité d'eau qu'il renferme. Si la dessiccation devait se faire à 100°, il suffirait de prendre un certain poids à l'état de sciure, de le dessécher dans une capsule chauffée au bain-marie, et de peser le bois lorsqu'il ne se dégagerait plus sensiblement de vapeur. Mais, par cette méthode, le bois conserve encore une certaine quantité d'eau retenue par l'affinité de la fibre ligneuse. En effet, le bois n'est pas altéré à 150°, et, d'après les expériences de M. Violette, de 125° à 150°, il y a une perte de 0,0267, Ainsi, pour dessécher complétement le bois, il faudrait le chauffer à 150°, opération qui présente quelques difficultés. On atteindrait difficilement cette température avec des dissolutions salines ; d'ailleurs elles devraient être constamment alimentées d'eau pour conserver la même température. Le chauffage à vapeur directe exigerait une pression de 4 à 5 atmosphères. L'emploi de la vapeur surchauffée présenterait d'autres difficultés pour régler la température.

Le mode de chauffage le plus simple, pour les petits essais dont il est question, consiste à employer une lampe ordinaire. L'air brûlé qui sort de la cheminée est à peu près à 300°, et la veine d'air qui conserve cette température a une section qui va constamment en diminuant ; par conséquent, si l'on plaçait dans le courant d'air chaud un cylindre vertical ouvert par les deux bouts, la température moyenne de l'air qui le traverserait serait d'autant moins élevée que le cylindre serait placé à une plus grande hauteur. Mais pour appliquer cette disposition à l'essai des bois, il faudrait que les veines d'air chaud qui traversent le cylindre fussent mêlées de manière à prendre une température commune. Péclet a indiqué un appareil (*fig.* 134) qui satisfait à ces conditions. Le cylindre est de tôle, de $0^m,10$ de hauteur et de diamètre ; il est garni intérieurement de plusieurs diaphragmes qui forcent le courant à passer successivement à la circonférence et au centre ; à la partie intérieure il est terminé par deux troncs de cône placés en sens contraires, et au sommet par une surface concave et par la capsule de tôle dans laquelle on place la tôle à sécher. Cette capsule porte une tubulure à travers laquelle passe la tige d'un thermomètre ; l'appareil est soutenu par deux tiges qui permettent de le disposer à une hauteur convenable.

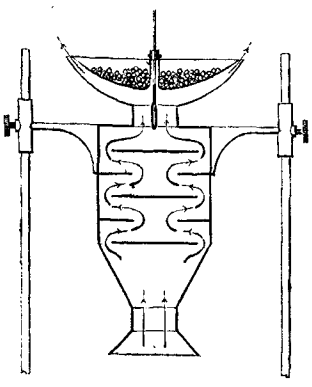


Fig. 134.

Quoique les bois à un état de dessiccation parfaite soient tous susceptibles de donner sous le même poids des quantités de chaleur peu différentes, leur structure produit, dans leur mode de combustion, des variétés qui ne les rendent pas également propres à tous les genres de travaux.

Les bois compactes ne brûlent qu'à leur surface; la chaleur qui se propage dans l'intérieur en dégage les gaz combustibles qui brûlent en totalité dans les commencements, et il ne reste bientôt qu'un charbon volumineux, compacte et sans flamme. Les bois légers brûlent avec beaucoup plus de rapidité, parce que leur porosité permet à l'air d'y pénétrer plus facilement et qu'ils se déchirent par l'action de la chaleur; la majeure partie du carbone qu'ils renferment brûlant en même temps que les gaz combustibles, ils ne laissent que peu de charbon : aussi ces bois donnent des flammes pendant presque toute leur combustion. La différence entre ces deux espèces de bois diminue à mesure qu'ils sont en bûches d'une plus petite dimension; la raison en est évidente.

On concevra facilement, d'après ce qui précède, pourquoi dans les verreries, les fours à porcelaine, et même ceux à poterie commune, où l'on a besoin d'une température très-élevée et d'une flamme longue et continue, on emploie toujours des bois tendres, tandis que pour presque tous les autres usages, où l'on a besoin d'une température beaucoup moins élevée et dans un lieu plus voisin du foyer, les bois durs sont préférés. Quel que soit d'ailleurs le bois que l'on emploie, l'effet calorifique sera d'autant plus grand que le bois sera plus divisé, parce que alors une plus petite quantité d'air échappera à l'action du combustible; et comme il faut toujours que l'air finisse par s'échapper à une température supérieure à celle de l'atmosphère, on conçoit facilement que plus la quantité d'air employée à la combustion de la même quantité de matière sera petite, moins il y aura de perte de chaleur par l'air qui s'écoule.

Mais, indépendamment des frais qu'occasionnerait la refente du bois, souvent la nature de l'opération ne permet pas d'employer du bois trop menu, parce que la combustion serait trop rapide. Il n'y a qu'un petit nombre d'usines, telles que certaines verreries et les fabriques de porcelaine, où la prompte combustion étant un avantage, puisqu'elle produit toujours une température plus élevée, il soit important d'employer le bois refendu. (PÉCLET.)

Le bois simplement desséché à l'air et contenant encore 25 pour 100 d'eau, n'équivaut guère, en moyenne, qu'à 38 ou 40 pour 100 de carbone. Le pouvoir calorifique du charbon de bois est plus considérable que celui du bois; il est généralement compris entre 6500 et 7000.

La densité du bois, comme celle de tous les corps poreux, peut être considérée de deux manières différentes. On peut considérer la densité du bois sous son volume apparent; alors la seule méthode qu'on puisse employer pour la déterminer consiste à former avec le bois un prisme dont on puisse facilement mesurer le volume, et à prendre le poids : le rapport de ce poids au poids du même volume d'eau serait la densité cherchée. Cette densité pour le même bois varie nécessairement avec son

état hygrométrique et avec la forme et la position des fibres dans l'échantillon choisi.

Le tableau suivant renferme la densité d'un certain nombre de bois :

Grenadier	1,35	Bouleau	0,72
Gaïac, ébène	1,33	Oranger	0,70
Buis de Hollande	1,32	Cognassier	0,70
Ébène vert	1,21	Noyer brun	0,68
Ébène noir	1,18	Sorbier	0,67
Chêne de 60 ans (le cœur)	1,17	Orme (le tronc)	0,67
Ébène	1,12	Noyer de France	0,67
Arbousier	1,03	Poirier	0,66
Bois de rose	1,03	Pin rouge	0,65
Néflier	0,94	Hêtre (un an de coupe)	0,65
Olivier	0,94	Cyprès d'Espagne	0,64
Chêne anglais	0,93	Érable	0,64
Noyer vert	0,92	Pin larix	0,64
Buis de France	0,91	Platane	0,64
Mûrier d'Espagne	0,89	Chêne	0,61
Chêne du Canada	0,87	Tilleul	0,60
Teak	0,86	Noisetier	0,60
Hêtre	0,85	Sycomore	0,59
Acajou d'Espagne	0,85	Saule	0,58
Frêne (le tronc)	0,84	Cyprès	0,57
Acacia vert	0,82	Thuia	0,56
Hêtre (20 pour 100 d'eau)	0,82	Acajou de Honduras	0,56
Aune	0,80	Sapin mâle	0,55
If d'Espagne	0,80	Pin blanc	0,55
Pommier	0,79	Orme	0,55
If de Hollande	0,78	Mélèze	0,54
Prunier	0,78	Sapin femelle	0,49
Érable	0,75	Cèdre du Liban	0,48
Cerisier	0,75	Saule	0,48
Acajou de Saint-Domingue	0,75	Peuplier	0,38
Charme (20 pour 100 d'eau)	0,75	Peuplier blanc d'Espagne	0,32
Pin du Nord	0,73	Liége	0,24
Acacia (20 pour 100 d'eau)	0,71	Moelle de sureau	0,07

On peut aussi se proposer de déterminer la densité de la fibre ligneuse qui forme le bois. M. Violette a fait un grand nombre d'expériences à ce sujet; voici la méthode qu'il a employée en dernier lieu. Le bois, réduit en poudre très-fine au moyen de la lime, était desséché à 100°, puis placé dans un flacon plein d'eau, dans lequel on faisait le vide; le bois restait sous le vide pendant six jours. En désignant par P le poids du flacon plein d'eau avant l'introduction du bois, par P′ le poids du flacon également plein d'eau à la fin de l'opération, par π le poids du bois introduit, et enfin par δ la densité du bois, on a évidemment :

$$P' = P + \pi - \frac{\pi}{\delta}; \text{ d'où } \delta = \frac{\pi}{\pi + P - P'}.$$

M. Violette a trouvé ainsi que tous les bois avaient exactement la même densité, et qu'elle était égale à 1,50. Pour les bois de fer, de chêne, de bourdaine et de peuplier, les variations extrêmes sont comprises entre 1,51 et 1,52.

Le bois, chauffé au contact de l'air, commence à s'altérer vers 140°; à mesure que la température s'élève, la décomposition devient plus profonde, divers produits volatils se dégagent, et si l'action de la chaleur est maintenue pendant un temps suffisant, la presque totalité de la matière disparaît, ne laissant qu'une quantité minime de cendres formées par des substances incombustibles.

En chauffant le bois de telle façon que l'air n'arrive pas librement à sa surface, la décomposition s'effectue de tout autre manière; les produits volatils se dégagent en moindre quantité, et l'on obtient un résidu poreux, de couleur foncée, conservant presque toujours la forme du bois qui a servi à le préparer. Ce résidu, composé en majeure partie de carbone et de substances minérales, est nommé *charbon de bois*.

Le bois soumis à cette combustion imparfaite est dit *carbonisé*.

Les procédés employés dans l'industrie pour opérer la carbonisation du bois peuvent se diviser en deux classes distinctes : la première comprend les procédés de carbonisation par combustion; la seconde, les procédés de carbonisation par distillation.

Les produits de la distillation du bois varient avec la nature du ligneux que l'on décompose. On observe constamment dans cette distillation un dégagement de gaz inflammables, de l'eau qui tient en dissolution de l'acide acétique et de l'esprit de bois, de l'acétate de méthylène et différentes substances goudronneuses.

Nous donnerons la composition des gaz qui se produisent au commencement et à la fin de la distillation du bois.

Gaz dégagés au commencement de la distillation.

Acide carbonique	44,9
Oxyde de carbone	36,8
Hydrogène	16,8
Azote et perte	1,5
	100,0

Gaz dégagés à la fin de la distillation.

Acide carbonique	29,2
Oxyde de carbone	24,9
Hydrogène	44,2
Azote et perte	1,7
	100,0

Les quantités de charbon produites varient avec la rapidité même de la distillation : on en obtient de 13 à 28 pour 100.

Dans ces dernières années la carbonisation du bois a été l'objet d'études spéciales. Nous reproduisons textuellement divers passages d'un mémoire important de M. Violette sur les charbons de bois ;

« Le bois, carbonisé à des températures différentes, produit une quan-» tité de charbon qui est d'autant moindre que la température de la car-» bonisation a été plus élevée : ainsi à 250°, le rendement en charbon est » de 50 pour 100; à 300°, il est de 33 pour 100; à 400°, il est de 20 pour » 100, et il se réduit à 15 pour 100 au delà de 1500°, à la température la » plus élevée qu'il ait été possible de produire, celle correspondante à la » fusion du platine.

» Le bois exposé à une température déterminée produit une quantité » de charbon qui est proportionnelle à la durée de la carbonisation. Ainsi, » dans deux carbonisations successives, faites chacune à 400°, l'une très-» lente et l'autre très-rapide, le rendement en charbon a été deux fois » plus grand dans le premier cas que dans le second.

» Le carbone contenu normalement dans le bois se divise, dans l'acte » de la carbonisation, en deux parties, dont l'une reste dans le charbon » et l'autre s'échappe avec les matières volatiles. Ce partage est variable » avec la température de la carbonisation : à 250°, le carbone qui reste » dans le charbon est le double de celui qui s'est échappé; entre 300° et » 350°, les deux parts sont égales, et au delà de 1500°, la quantité de » carbone échappée est double de celle restée dans le charbon.

» Le charbon contient du carbone en quantité proportionnelle à la » température de la carbonisation : à 250°, il renferme 65 pour 100 de » carbone; à 300°, 73 pour 100; à 400°, 80 pour 100, et au delà de 1500°, » 96 pour 100 environ, sans qu'il ait été possible de le transformer en » carbone pur, même à la plus haute température qui ait été produite, » celle de la fusion du platine.

» Le charbon contient toujours du gaz, et la plus haute chaleur n'a pu » l'en dépouiller entièrement. La quantité de gaz qu'il retient varie avec » la température de la carbonisation : à 250°, elle est le $\frac{1}{2}$ du poids du » charbon; à 300°, le $\frac{1}{3}$; à 350°, le $\frac{1}{4}$; à 400°, le $\frac{1}{20}$, et à 1500°, le $\frac{1}{100}$ en-» viron.

» Les faits précédents démontrent l'extrême influence que la tempéra-» ture et la durée de la carbonisation du même bois exercent, tant sur le » rendement que sur la composition du charbon.

» Le bois, carbonisé en vase *entièrement clos*, ne laisse plus se dégager » au dehors une grande partie de son carbone, comme cela a lieu dans la » carbonisation ordinaire; il le retient presque tout entier à l'état solide » dans le charbon produit : aussi le rendement de celui-ci est-il bien plus » considérable. Entre 150° et 300°, il est environ de 80 pour 100, c'est-à-» dire près du triple du rendement ordinaire.

» Dans la carbonisation ordinaire, le bois ne produit du *charbon roux*, » origine du charbon, qu'à 270° environ, et le rendement est de 40 pour » 100 au plus. Or, en vase entièrement clos, le bois se change en charbon

» roux à 180°, et le rendement est de 90 pour 100 environ, c'est-à-dire » près du double.

» Le bois, enfermé dans un vase entièrement clos et exposé à la cha- » leur de 300°, éprouve une véritable fusion; il coule, s'agglutine et » adhère au vase. Après le refroidissement, il a perdu toute texture » organique, ne présente plus qu'une masse noire, miroitante, caverneuse » et fondue. Il ressemble entièrement à de la houille grasse, qui a » éprouvé comme un commencement de fusion. Cette expérience four- » nit peut-être l'explication la plus simple de la formation des combus- » tibles minéraux.

» Les charbons faits en vase entièrement clos contiennent 10 fois plus de » cendres que les charbons faits par les procédés ordinaires. Il faut donc » admettre que, dans certains cas, les matières volatiles qui s'échappent » pendant la distillation ou la carbonisation entraînent avec elles, soit à » l'état de mélange, soit à l'état de combinaison, une très-grande quantité » de substances minérales qui composent les cendres. »

Le bois, carbonisé par les procédés ordinaires, ne fournit pas un charbon homogène; l'analyse des charbons obtenus dans diverses poudreries présente des différences de 10 pour 100 en carbone pur. Ces variations peuvent tenir :

1° Aux conditions dans lesquelles la carbonisation a été opérée;

2° A la nature des bois soumis à la calcination.

Il était donc nécessaire de constater si tous les bois chauffés à la même température donnent une égale quantité de charbon, et si ce charbon offre une composition identique.

Nous donnons ici, d'après M. Violette, le tableau synoptique des résultats obtenus dans ces analyses.

De la dessiccation à 150° et de la carbonisation à 300° de différentes espèces de bois.

NATURE DES BOIS.	DESSICCATION. POIDS DU BOIS. Avant la dessiccation.	DESSICCATION. POIDS DU BOIS. Après la dessiccation.	DESSICCATION. PERTE relative au poids du bois desséché.	DESSICCATION. PERTE pour 100.	CARBONISATION. POIDS DU BOIS préalablement desséché. Avant la carbonisation.	CARBONISATION. POIDS DU BOIS préalablement desséché. Après la carbonisation.	CARBONISATION. QUANTITÉS de charbon obtenu de 100 part. de bois.	OBSERVATIONS. (Les nombres suivants indiquent l'âge du bois.)
Acajou	115,25	98,00	17,25	8,80	98,00	44,00	44,89	
Agaric (de saule)	52,36	49,20	11,16	21,32	49,20	20,00	40,64	Trois à cinq ans.
Ailante (vernis du Japon)	112,07	78,60	33,47	29,91	78,60	29,30	37,27	Cinq à six ans.
Ajonc	122,58	95,50	27,08	22,86	95,50	32,70	34,24	Trois à cinq ans.
Alizier (drouiller)	148,11	68,40	79,71	51,91	68,40	27,60	40,35	Huit à dix ans.
Aubépine (alizier)	167,40	111,50	45,90	27,88	115,50	38,70	34,70	Huit à dix ans.
Aune	98,58	84,00	14,58	14,90	84,00	28,90	34,40	Huit à dix ans.
Baguenaudier	65,76	54,50	11,26	17,12	54,50	19,00	34,85	Cinq à six ans.
Bois de cocotier	91,30	77,50	13,80	15,12	77,50	29,40	37,93	
Bois de fer	94,62	81,60	13,02	13,76	81,60	35,70	43,75	Fragment d'une lance de sauvage de l'Océanie.
Bois de lettre	91,17	77,50	13,67	15,00	77,50	34,30	44,25	
Bouleau	112,73	70,80	41,93	37,20	70,80	24,20	34,17	Dix à douze ans.
Boule-de-neige	117,93	95,20	22,73	19,27	95,20	30,50	32,03	Six à huit ans.
Bourdaine	125,13	108,00	17,13	13,69	108,00	36,30	33,61	Deux à trois ans.
Buis	82,00	71,70	11,70	12,56	71,70	29,00	40,44	
Catalpa (bignone)	68,63	51,70	16,93	24,67	51,70	16,20	31,33	Huit à dix ans.
Cerisier	188,63	121,00	67,63	35,85	121,00	43,00	35,53	Quinze à vingt ans.
Charme	125,21	104,50	20,71	16,54	104,50	36,00	34,44	Quinze à vingt ans.
Châtaignier	61,48	40,20	21,28	34,61	40,20	14,50	36,06	Dix à quinze ans.
Chêne	151,30	125,00	23,30	15,40	128,00	59,00	94,60	

Chènevotte	56,38	51,50	4,88	14,23	51,50	20,20	39,22	
Chèvrefeuille	87,01	51,40	35,61	40,93	51,40	19,00	36,96	Quatre à cinq ans.
Clématite	88,65	43,00	45,65	51,50	43,00	16,70	38,83	Quatre à cinq ans.
Cognassier	104,54	70,00	34,54	33,04	70,00	23,30	33,28	Huit à dix ans.
Cornouiller (sanguin)	164,41	90,50	73,91	43,80	90,50	30,20	33,36	Quatre à cinq ans.
Coudrier (noisetier)	106,78	75,60	31,18	29,20	75,60	24,80	32,79	Quatre à cinq ans.
Coton cardé	30,70	27,80	2,90	9,44	27,80	7,40	37,41	
Cytise (faux ébénier)	66,80	47,20	19,60	29,33	47,20	17,00	36,01	Quinze à vingt ans.
Ébène	154,29	141,50	12,79	8,39	141,50	76,85	54,30	
Églantier	112,06	82,50	29,56	26,38	82,50	30,70	37,21	Dix ans.
Épine-vinette	93,09	66,50	26,59	28,57	66,50	22,80	34,28	Dix ans.
Érable	122,68	94,80	27,88	22,72	94,80	32,00	33,75	Six à sept ans.
Frêne	155,70	129,20	26,50	17,39	129,20	43,00	38,28	Trente à quarante ans.
Fusain	86,89	56,00	30,89	35,55	56,00	20,50	36,60	Huit à dix ans.
Gaïac	309,54	278,50	31,04	10,03	278,50	116,60	41,86	
Genêt	73,99	63,00	10,99	14,85	63,00	21,00	33,33	Trois à cinq ans.
Genévrier	110,33	67,30	43,03	39,00	67,30	29,00	43,07	Huit à dix ans.
Groseillier	90,83	68,70	22,13	24,36	68,70	24,50	35,66	Trois à quatre ans.
Houx	181,35	113,00	68,35	37,69	113,00	36,40	32,21	Huit à dix ans.
If	194,14	175,20	18,94	9,75	175,20	80,70	46,06	
Jonc	14,67	13,00	1,67	11,39	13,00	5,00	38,46	
Liége	26,52	25,00	1,52	5,75	25,00	15,70	62,80	
Lierre	82,06	61,00	21,06	25,67	61,00	21,20	34,75	Quinze à vingt ans.
Lilas	94,42	60,60	33,82	35,82	60,60	19,30	31,84	Huit à dix ans.
Marronnier d'Inde	116,16	62,20	53,96	46,45	62,20	19,20	30,86	Vingt à trente ans.
Mélèze	132,33	95,50	36,83	27,83	95,50	38,50	40,31	Dix à douze ans.
Merisier à grappes	118,15	96,00	22,15	18,75	96,00	31,40	32,70	Quatre à cinq ans.
Néflier	44,04	38,50	5,54	16,16	38,50	13,70	35,57	Huit à dix ans.
Orme	134,27	122,00	12,27	9,13	122,00	34,59	46,99	
Paille de blé	66,83	58,20	8,73	13,13	58,20	31,40	39,49	
Palmier	92,05	79,50	13,55	13,63	79,50	31,40	39,49	
Peuplier (tronc)	47,11	25,70	21,41	45,45	25,70	8,00	31,12	Quinze ans.
Peuplier (racine)	34,94	22,00	14,94	37,00	22,00	9,00	40,90	Quinze ans.
Peuplier (feuilles)	24,20	10,50	13,70	56,61	10,50	4,30	40,95	Quinze ans.
Pin maritime	89,48	47,00	42,48	47,47	47,00	19,50	41,48	Dix ans.

De la dessiccation à 150° et de la carbonisation à 300° de différentes espèces de bois.

NATURE DES BOIS.	DESSICCATION. POIDS DU BOIS. Avant la dessiccation.	DESSICCATION. POIDS DU BOIS. Après la dessiccation.	DESSICCATION. PERTE relative au poids du bois desséché.	DESSICCATION. PERTE pour 100.	CARBONISATION. POIDS DU BOIS préalablement desséché. Avant la carbonisation.	CARBONISATION. POIDS DU BOIS préalablement desséché. Après la carbonisation.	CARBONISATION. QUANTITÉS de charbon obtenu de 100 part. de bois.	OBSERVATIONS. (Les nombres suivants indiquent l'âge du bois.)
Pin sauvage	69,20	37,30	31,90	46,10	37,30	15,20	40,75	Dix ans.
Platane	125,33	108,00	17,33	13,82	108,00	37,50	34,69	Dix ans.
Poirier	147,26	114,80	32,46	22,47	114,80	36,60	31,88	Sept à huit ans.
Pommier	169,85	147,00	22,85	13,99	147,00	51,00	34,69	Sept à huit ans.
Prunier	250,50	182,00	68,50	27,34	182,00	62,00	34,06	Sept à huit ans.
Robinier	100,96	67,90	33,06	32,31	67,90	22,70	33,42	Dix à douze ans
Satinay	83,08	74,00	9,08	10,93	74,00	38,50	52,00	
Saule	95,91	81,50	14,41	15,03	81,50	27,50	33,74	Huit à dix ans.
Saule pourri	»	»	»	»	23,00	12,00	52,17	Ce bois, semblable à de l'amadou, provient d'une poutre complétement pourrie.
Sureau	197,29	141,50	55,79	28,02	141,50	52,80	37,31	Huit à dix ans.
Sycomore	135,04	84,40	50,64	37,50	84,40	28,50	33,76	Douze à quinze ans.
Thuia du Canada	72,76	50,70	21,46	29,11	50,70	20,00	39,44	Douze à quinze ans.
Tilleul	127,94	70,00	57,94	45,31	70,00	22,30	31,85	
Tremble	105,10	91,50	13,60	12,94	91,50	32,00	34,97	
Troëne	44,19	37,50	6,69	15,15	37,50	13,70	36,53	Huit à dix ans.
Vigne	113,65	78,00	35,65	31,22	78,00	25,00	32,05	Dix à douze ans.
Bois d'Herculanum	1,50	1,30	0,20	13,33	1,30	24,60	49,69	Fragment d'une poutre trouvée dans les fouilles d'Herculanum.

L'examen du tableau précédent conduit aux observations suivantes :

« Les bois carbonisés à la même température ne donnent pas la même » quantité de charbon ; le rendement en charbon qui, dans soixante- » douze espèces de bois a varié de 30 à 62 pour 100, diffère donc avec la » nature du bois, comme l'indique le tableau suivant où les bois sont » rangés dans l'ordre du rendement maximum pour 100 en charbon. »

Carbonisation à 300 degrés.

Nature du bois préalablement séché à 150°.	Rendement pour 100 en charbon.
Liége	62,86
Ébène	54,30
Saule pourri	52,17
Satinay	52,00
Bois d'Herculanum	46,69
Paille de blé	46,99
Chêne	46,09
If	46,06
Acajou	44 89
Bois de lettre	44,25
Bois de fer	43,75
Genévrier	43,07
Gaïac	41,86
Pin maritime	41,48
Peuplier (feuilles)	40,95
Peuplier (racines)	40,90
Pin sauvage	40,75
Agaric de saule	40,64
Buis	40,44
Alizier (et verdier)	40,35
Mélèze	40,31
Palmier	39,49
Thuia du Canada	39,44
Chènevotte	39,22
Clématite	38,83
Jonc	38,46
Bois de cocotier	37,93
Coton cardé	37,41
Sureau	37,31
Ailante	37,27
Églantier	37,21
Chèvrefeuille	36,96
Fusain	36,60
Vigne	36,53
Châtaignier	36,06
Cytise	36,01

Carbonisation à 300 degrés.

Nature du bois préalablement séché à 150°.	Rendement pour 100 en charbon.
Groseillier	35,66
Néflier	35,57
Cerisier	35,53
Tremble	34,87
Baguenaudier	34,85
Lierre	34,75
Aubépine	34,70
Platane	34,69
Pommier	34,69
Orme	34,59
Charme	34,44
Aune	34,40
Épine-vinette	34,28
Ajonc	34,24
Bouleau	34,17
Prunier	34,06
Sycomore	33,76
Érable	33,75
Saule	33,74
Bourdaine	33,61
Robinier	33,42
Cornouiller	33,36
Genêt	33,33
Frêne	33,28
Cognassier	32,28
Cendrier	32,79
Merisier	32,70
Houx	32,21
Troëne	32,05
Boule-de-neige	32,03
Poirier	31,88
Tilleul	31,85
Lilas	31,84
Catalpa	31,33
Peuplier	31,12
Marronnier	30,86

Les bois d'un tissu compacte et serré, comme le chêne, le buis, le

satinay, etc., se carbonisent plus lentement que les bois blancs, et laissent aussi un dépôt de charbon plus considérable.

« Les charbons de tous les bois carbonisés à la même température » n'ont pas la même composition élémentaire ; la quantité de carbone a » varié de 15 pour 100 dans l'analyse de soixante-douze espèces de char- » bons. La composition des charbons varie donc, non-seulement avec la » température de la carbonisation, comme on l'a précédemment démon- » tré, mais encore avec la nature du bois. » Ce qu'il est facile de constater dans le tableau suivant, où se trouve indiquée la composition moyenne des charbons de bois différents, préparés à la température constante de 300°.

NATURE des CHARBONS.	SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE CHARBON.			
	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE. AZOTE ET PERTE.	CENDRES.
Ajonc	76,629	4,108	17,975	1,287
Baguenaudier	74,199	4,381	20,596	0,822
Bourdaine	73,236	4,254	21,962	0,569
Bois de fer	72,564	4,527	22,513	0,399
Alizier	72,475	4,614	22,294	0,624
Liége	72,362	8,528	19,110	0,000
Bois de lettres	71,850	4,373	22,316	1,454
Genêt	71,620	4,576	22,724	1,079
Ailante (vernis du Japon)	71,460	4,211	23,515	0,813
Genévrier	71,433	5,073	23,324	0,168
Pin sauvage	71,358	5,948	21,694	0,500
Lierre	71,198	4,243	24,204	0,354
Bouleau	71,133	4,552	23,554	0,760
Pin maritime	71,000	5,011	22,939	0,544
Boule-de-neige	70,992	2,353	20,657	0,531
Aubépine	70,793	4,443	23,417	1,345
Palmier	70,724	4,552	23,493	1,230
Robinier	70,595	5,230	22,772	1,407
Buis	70,499	3,740	25,115	0,643
Cytise	70,429	4,714	24,246	0,610
Frêne	70,395	4,539	24,367	0,692
Érable	70,069	4,613	24,892	0,425
Cerisier	70,028	3,928	25,284	0,755
Catalpa	69,948	4,799	24,347	0,902
Sureau	69,936	4,837	24,517	0,708
Mélèze	69,887	5,088	24,552	0,472
Merisier à grappes	69,872	4,313	25,185	0,424
Tilleul	69,829	5,452	23,023	1,695
Thuia du Canada	69,743	5,412	24,294	0,580
If	69,620	5,864	24,210	0,304
Clématite	69,598	4,823	24,400	1,129
Epine-vinette	69,479	4,960	25,347	0,268
Lilas	69,439	4,633	24,805	1,121
Troëne	69,322	3,015	24,577	3,085

NATURE des CHARBONS.	SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE CHARBON.			
	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE, AZOTE ET PERTE.	CENDRES.
Coudrier	69,311	4,823	24,973	0,892
Chèvrefeuille	69,287	4,603	25,122	0,992
Sycomore (érable)	69,229	4,402	25,082	1,236
Néflier	69,209	4,643	25,259	0,887
Marronnier d'Inde	69,194	5,362	24,374	1,069
Fusain	69,135	4,763	25,385	0,716
Châtaignier	69,127	4,326	26,125	0,421
Cornouiller (sanguin)	69,026	3,840	26,490	0,634
Églantier	68,993	5,119	25,391	0,496
Saule	68,900	5,133	24,633	1,333
Platane	68,879	4,797	25,572	0,749
Coton cardé	68,852	5,213	24,690	1,245
Charme	68,835	4,142	26,382	0,641
Peuplier (tronc)	68,741	4,866	25,539	0,853
Satinay	68,705	4,830	25,765	0,700
Cocotier	68,268	4,053	23,984	3,695
Houx	68,521	4,741	25,890	0,847
Vigne	68,202	4,980	26,084	0,280
Cognassier	68,180	4,068	27,053	0,698
Tremble	68,169	5,512	25,729	0,589
Ébène	68,047	3,868	27,879	0,205
Groseillier	67,988	5,117	25,704	1,190
Agaric (de saule)	67,636	3,489	20,643	8,231
Chêne	67,421	4,099	28,479	0,200
Pommier	67,401	5,150	27,068	0,381
Peuplier (racine)	67,020	5,217	26,674	1,088
Orme	66,862	4,669	28,181	0,288
Acajou	66,821	4,622	27,378	1,178
Prunier	66,118	5,756	27,529	0,596
Poirier	65,924	5,310	28,243	0,522
Jonc	64,281	4,744	30,596	0,378
Gaïac	63,165	4,333	31,014	0,487
Chènevotte	62,127	4,976	31,499	1,396
Paille de blé	61,090	4,365	33,785	0,759
Peuplier (feuilles)	52,514	4,819	41,277	1,388

Les bois ayant servi à ces expériences étaient d'un âge et d'un genre différents; de plus, ils avaient été prélevés sur des rameaux de diverses grosseurs. On pouvait donc admettre que les variations obtenues dans la nature et la quantité du charbon avaient pour origine la répartition inégale du carbone dans les différents organes du même végétal.

Les différents bois soumis à l'analyse ont donné à M. Chevandier les résultats suivants :

Bois entiers.

	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Cendres.
Hêtre	0,4936	0,0601	0,4269	0,0091	0,0100
Chêne	0,4964	0,0592	0,4116	0,0129	0,0197
Bouleau	0,5020	0,0620	0,4162	0,0115	0,0081
Tremble	0,4937	0,0621	0,4160	0,0096	0,0186
Saule	0,4996	0,0596	0,3956	0,0096	0,0337

Menus brins et branchages composant les fagots.

	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Cendres.
Hêtre	0,5017	0,0612	0,4038	0,0105	0,0177
Chêne	0,4996	0,0602	0,4110	0,0100	0,0190
Bouleau	0,5124	0,0622	0,4017	0,0105	0,0132
Tremble	0,4950	0,0609	0,4043	0,0100	0,0298
Saule	0,5154	0,0626	0,3621	0,0141	0,0457

On trouve pour la moyenne de ces analyses :

Bois	0,4970	0,0606	0,4130	0,0105	0,0018
Fagots	0,5046	0,0614	0,3965	0,0111	0,0023

En réunissant les résultats obtenus dans l'analyse des diverses parties d'un même arbre, on obtient le tableau suivant :

Tableau de la composition du bois pris sur diverses parties du même arbre.

NATURE DU BOIS.		SUBSTANCES ÉLÉMENTAIRES TROUVÉES DANS 100 PARTIES DE BOIS.			
		CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE et AZOTE.	CENDRES.
Feuille		45,015	6,971	40,910	7,118
Petite branche	Écorce	52,196	7,312	36,737	3,454
	Bois	48,359	6,605	44,730	0,304
Moyenne branche	Écorce	48,855	6,342	41,121	3,682
	Bois	49,902	6,607	43,356	0,134
Grosse branche	Écorce	46,871	5,570	44,656	2,903
	Bois	48,003	6,472	45,170	0,354
Tronc	Écorce	46,267	5,930	44,755	2,657
	Bois	48,925	6,460	44,319	0,296
Grosse racine	Écorce	49,085	6,024	48,761	1,129
	Bois	49,324	6,286	44,108	0,231
Moyenne racine	Écorce	50,367	6,069	41,920	1,643
	Bois	47,390	6,259	46,126	0,223
Racine chevelue avec écorce		45,063	5,036	43,503	5,007

Ce tableau nous montre que :

« Dans le même arbre, les principes constitutifs sont inégalement ré-

» partis. La feuille et le chevelu ont la même composition; ils renferment » 5 pour 100 de carbone en moins que le bois du tronc. Les écorces du » plus petit rameau et de la plus petite racine ont la même composition; » elles contiennent environ 5 pour 100 en plus de carbone que l'écorce » du tronc. Le bois proprement dit a la même composition que le tronc, » les branches et les racines. Les substances minérales sont très-inégale- » ment réparties dans l'arbre. La quantité de cendres fournies par le bois » du tronc étant représentée par 1, celle de la feuille est 25, celle du » chevelu 16, celle de l'écorce de la branche 11, celle de l'écorce du » tronc 9, celle de l'écorce de la racine 5. »

En étudiant les propriétés physiques des divers charbons, on arrive aux conclusions suivantes :

« Les charbons exposés à l'air humide absorbent des quantités d'eau » qui varient avec la température de leur carbonisation, et qui décroissent » au fur et à mesure que la température augmente.... Les charbons pré- » parés aux températures ainsi croissantes, 150°, 250°, 350°, 430°, 1500°, » ont absorbé des quantités d'eau ainsi décroissantes, 21 pour 100, 7 pour » 100, 6 pour 100, 4 pour 100, 2 pour 100 environ. Les charbons en » poudre absorbent environ deux fois plus d'eau que les mêmes char- » bons en morceaux.

» La conductibilité des charbons pour la chaleur croît avec la tempé- » rature de leur carbonisation; d'abord faible et peu variable dans les » charbons faits aux températures comprises entre 150° et 300°, elle croît » plus rapidement dans ceux préparés à une température plus élevée, et » atteint une valeur égale aux deux tiers de celle du fer.

» La conductibilité des charbons pour l'électricité croît avec la tempé- » rature de leur carbonisation. Le charbon fait à 1500° conduit beaucoup » mieux l'électricité que le charbon retiré des cornues à gaz d'éclairage, » et convient parfaitement à l'éclairage électrique.

» La densité des charbons varie avec la température de leur carboni- » sation; elle est plus grande que celle de l'eau : elle décroît de 1,507 à » 1,402 dans les charbons préparés aux températures comprises entre » 270° et 350°; elle croît de 1,402 à 1,500 dans ceux préparés aux tem- » pératures comprises entre 270° et 350°; elle croît encore dans ceux » préparés aux températures comprises entre 350° et 1500°, et atteint sa » valeur maximum, qui est 2,000, celle de l'eau étant représentée » par 1,000.

» Les charbons, étant allumés, conservent leur ignition pendant une » durée qui varie et décroît avec la température de leur carbonisation. » Celui fait à 260° brûle le plus facilement et le plus longtemps; ceux » faits aux températures comprises entre 1000° et 1500° se refusent à toute » ignition et ne peuvent même être allumés.

» Les charbons exposés à la chaleur s'enflamment spontanément à des » températures variables. Le plus inflammable de tous les charbons de » bois prend feu spontanément dans l'air à 300° : c'est celui d'agaric de

» saule. Les charbons de tous les autres bois, préparés à la température » constante de 300°, prennent feu spontanément dans l'air entre 360° et » 380°, selon la nature du bois qui les a produits, les bois légers brûlant » plus facilement que les bois lourds.

» Les charbons d'un même bois, préparés à des températures crois- » santes, prennent feu spontanément dans l'air à des températures fort » inégales, et qui croissent avec le degré de leur carbonisation. Les char- » bons préparés entre 260° et 280° brûlent entre 340° et 360°; ceux pré- » parés entre 290° et 350° brûlent entre 360° et 370°; ceux préparés à » 432° brûlent environ à 400°; ceux préparés entre 1000° et 1500° brûlent » entre 600° et 800°; enfin celui préparé à la chaleur de la fusion du pla- » tine ne s'enflamme qu'à 1250° environ. »

Le combustible désigné sous le nom de *bois roux* ou de *bois torréfié* se prépare en calcinant du bois ordinaire dans des cylindres de fonte qui sont chauffés par la flamme perdue des hauts fourneaux; le bois perd ainsi jusqu'à 50 pour 100 de son poids, et produit en brûlant plus de chaleur que le bois ordinaire.

CENDRES DES VÉGÉTAUX.

Les bois soumis à l'incinération laissent un certain nombre de substances minérales fixes qui forment les cendres. La proportion des cendres est toujours très-faible, et varie, du reste, dans le même végétal. Ainsi les feuilles et l'écorce des bois donnent plus de cendres que les branches; les branches en donnent plus que le tronc. Nous indiquons ici les quantités de cendres que laissent les principaux bois :

	Cendres.
Peuplier, érable, bourdaine, liége	0,0020
Buis	0,0036
Chêne écorcé, fusain, frêne, aune, sapin, pin, noisetier, bouleau	0,0040
Épine	0,0050
Tremble	0,0060
Toile de fil	0,0090
Coton blanc	0,0100
Écorce de chêne	0,0120
Acajou, ébène	0,0160
Fagots	0,0220
Fougères	0,0450

(M. Berthier.)

Les cendres du bois se composent de sels alcalins solubles qui sont formés par la combinaison de la potasse et de la soude avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, et de matières insolubles qui con-

tiennent de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique, de la chaux, de la magnésie, de la silice, des oxydes de fer et de manganèse.

Les diverses substances minérales que les plantes laissent pour résidu, lorsqu'on les soumet à la calcination, entrent comme parties essentielles dans la composition des végétaux, et sont indispensables à leur développement.

Il était donc très-important pour l'agriculture de déterminer la composition exacte des cendres des végétaux.

Th. de Saussure, et après lui plusieurs savants, ont analysé les cendres d'un grand nombre de plantes. En comparant les divers résultats qui ont été obtenus, M. Berthier est arrivé aux principes suivants :

Les végétaux ne contiennent pas d'alumine (1), quoique cette substance soit abondamment répandue dans le sol. Les faibles traces qu'on en retrouve parfois dans les cendres proviennent d'une couche d'argile qui est restée adhérente à la surface du végétal, et qui se mélange avec les cendres pendant la combustion.

L'absence de l'alumine doit être attribuée aux propriétés de cet oxyde qui, étant insoluble dans l'eau et n'ayant que des affinités très-faibles, ne peut ni s'introduire dans les plantes par succion capillaire, ni se combiner avec les acides organiques en présence de bases fortes, telles que la potasse, la chaux, l'oxyde de fer, et l'oxyde de manganèse.

La silice ne se rencontre qu'en petite quantité dans les cendres de bois; on la trouve au contraire en proportion considérable dans les cendres de beaucoup de plantes, et notamment de celles de la famille des graminées. Cette substance s'introduit dans les tissus végétaux, grâce à sa solubilité dans l'eau et à la facilité avec laquelle elle s'unit aux alcalis.

Les cendres des végétaux différents, ayant pris leur accroissement dans le même terrain, présentent de nombreux rapports quand les espèces ont de l'analogie. Elles sont, au contraire, très-différentes, lorsque les plantes sont d'un genre différent. On peut donc admettre que les substances minérales contenues dans les végétaux ne se sont pas accidentellement introduites dans leurs tissus par voie mécanique, et que les plantes choisissent dans le sol, pour se les approprier, les matières qui conviennent le mieux à leur organisation.

Enfin ce qui prouve encore que les forces vitales jouent un rôle dans l'absorption des substances minérales par les plantes, c'est que ces substances se répartissent d'une manière inégale dans les divers organes du même végétal.

Avant d'exposer les recherches faites sur la répartition des éléments inorganiques dans les plantes de familles différentes ou dans les organes d'un même individu, nous donnerons, d'après Th. de Saussure et M. Berthier, la composition en centièmes des cendres d'un grand nombre de plantes.

(1) Th. de Saussure mentionne l'alumine dans ses analyses, et nous verrons plus loin que MM. Malaguti et Durocher ont également constaté la présence de ce corps dans les végétaux.

Tables des incinérations et des analyses par Théodore de Saussure.

TABLE DES INCINÉRATIONS.					TABLE DES ANALYSES DE 100 PARTIES DE CENDRES.							
NOMS DES PLANTES. ÉPOQUE DE LEUR RÉCOLTE.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante verte.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante sèche.	Eau de végétation dans 1000 parties de plante verte.	OBSERVATIONS.	Sels solubles dans l'eau.	Phosphates terreux.	Carbonates terreux.	Silice.	Alumine. — Quantité inférieure à $\frac{1}{100}$ du poids des cendres.	Oxydes métalliques.	Perte.	OBSERVATIONS.
Feuilles de chêne (*Quercus robur*), 10 mai.....	43	53	745	Dans un bois, sol graveleux et presque stérile.	47,00	24,00	0,12	3,00	.....	0,64	25,24	Dans cette analyse et dans les suivantes la perte appartient presque uniquement aux sels solubles dans l'eau.
Les mêmes, 27 septembre....	24	55	549	Idem.	17,00	18,25	23,00	14,50	.....	1,75	25,50	
Tiges ou branches écorcées de jeune chêne, 10 mai.....	.....	4	.....	Id. Ces tiges ou ces branches avaient environ 1 centimètre de diamètre.	26,00	28,50	12,25	0,12	.....	1,00	32,58	
Écorce des branches précéd ..	.....	60	.....	Dans cette écorce sont compris le liber et l'épiderme.	7,00	4,50	63,25	0,25	.....	1,75	22,75	
Bois de chêne séparé de l'aubier.		2	.....	Il faisait partie d'un tronc qui avait environ 2 décimètres de diamètre.	38,60	4,50	32,00	2,00	.....	2,25	20,65	
Aubier du bois de chêne précéd.		4	.....		32,00	24,00	11,00	7,50	.....	2,00	23,05	La silice était peut-être accidentelle dans cet aubier, car les jeunes branches n'en contenaient pas.
Écorce des troncs de chêne préc.		60	.....	Dans cette écorce sont compris le liber et l'épiderme.	7,00	3,00	66,00	1,50	.....	2,00	21,50	
Liber de l'écorce précédente...		73	.....		7,00	3,75	65,00	0,50	.....	1,00	22,75	
Extrait du bois de chêne précéd.		61	.....		51,00	.....	.....	.....	.....	.....	.....	Sciure de chêne bouillie pendant une demi-heure dans de l'eau distillée; la décoction filtrée a été évaporée à siccité à une douce chaleur.
Terreau de bois de chêne.....		41	.....		24,00	10,50	10,00	32,00	1,00	14,00	8,50	Ce terreau, presque noir, a été pris à plusieurs pieds au-dessus du sol, dans le tronc

												d'un chêne en végétation ; il contenait de petits grumeaux de silice.
Extrait du précédent terreau de bois de chêne.....	.....	141	.....		66,00	.....	.....	.....	.....	.....	.....	Le terreau a été soumis à l'ébullition pendant une demi-heure dans de l'eau distillée; la décoction filtrée a été évaporée jusqu'à siccité à une douce chaleur.
Feuilles de peuplier (*Populus nigra*), 26 mai.....	23	66	652	Dans un pré, sol argileux.	36,00	13,00	29,00	5,00	.....	1,25	15,75	Dans cette analyse et dans les suivantes, la perte appartient presque uniquement aux sels solubles dans l'eau.
Les mêmes, 12 septembre....	41	93	565	Sur la même branche que les feuilles précédentes.	26,00	7,00	36,00	11,50	.....	1,50	18,00	
Troncs écorcés des peupliers précédents, 12 septembre....	.....	8	.....	Sur le même sol. Tronc de 2 décimètres de diamètre.	26,00	16,75	27,00	3,30	.....	1,50	24,50	
Écorce des troncs précédents..	.....	72	.....	Dans cette écorce sont compris le liber et l'épiderme.	6,00	5,30	60,00	4,00	.....	1,50	23,20	
Feuilles de noisetier (*Corylus avellana*), 1er mai.....	.....	61	.....	Sur la lisière non cultivée d'un bois. Sol graveleux et presque stérile.	26,00	23,30	22,00	2,50	.....	1,50	24,70	
Les mêmes lavées à froid avec de l'eau distillée.....	.....	57	.....		8,20	19,50	44,10	4,00	.....	2,00	22,20	Ces feuilles fraîches ont été plongées à huit reprises dans de l'eau distillée froide ; elles ont séjourné un quart d'heure sous l'eau à chaque immersion.
Feuilles de noisetier, 22 juin..	28	62	655	Idem.	22,70	14,00	29,00	11,30	.....	1,50	21,50	
Les mêmes, 20 septembre....	31	70	557	Idem.	11,00	12,00	36,00	22,00	.....	2,00	17,00	
Branches écorcées du noisetier précédent, 1er mai.....	.....	5	.....	Ces branches avaient 1 centimètre dans leur plus grand diamètre.	24,50	35,00	8,00	0,25	.....	0,12	32,20	
Écorce des branches précéd...	.....	62	.....		12,50	5,50	54,00	0,25	.....	1,75	26,00	

TABLE DES INCINÉRATIONS.					TABLE DES ANALYSES DE 100 PARTIES DE CENDRES.							
NOMS DES PLANTES. ÉPOQUE DE LEUR RÉCOLTE.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante verte.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante sèche.	Eau de végétation dans 1000 parties de plante verte.	OBSERVATIONS.	Sels solubles dans l'eau.	Phosphates terreux.	Carbonates terreux.	Silice.	Alumine. — Quantité inférieure à $\frac{1}{100}$ du poids des cendres.	Oxydes métalliques.	Perte.	OBSERVATIONS.
Bois de mûrier dit d'Espagne (*Morus nigra*), séparé de l'aubier, novembre.....	.....	7,00	.....	Dans un jardin potager, sol argileux. Tronc de 2 décimètres de diamètre.	21,00	2,25	56,00	0,12	.....	0,25	20,38	
Aubier du mûrier précédent...	.....	13,00	.....		26,00	27,25	24,00	1,00	.....	0,25	21,50	
Écorce du mûrier précédent...	.....	89,00	.....	Dans cette écorce sont compris le liber et l'épiderme.	7,00	8,50	45,00	15,25	.....	1,12	23,13	
Liber de l'écorce précédente...	.....	88,00	.....		10,00	16,50	48,00	0,12	.....	1,00	24,38	
Bois de charme (*Carpinus betulus*) séparé de l'aubier, novem.	4,00	6,00	346	Dans un pré, sol argileux. Tronc de 1m,6 de diamètre.	22,00	23,00	26,00	0,12	.....	2,25	26,63	
Aubier du charme précédent..	4,00	7,00	390	Dans cet arbre l'aubier était très peu distinct du bois.	18,00	36,00	15,00	1,00	.....	1,00	29,00	
Écorce du charme précédent...	88,00	13,40	346	Dans cette écorce sont compris le liber et l'épiderme.	4,50	4,50	59,00	1,50	.....	0,12	30,38	
Tronc et branches effeuillées de marronnier (*Æsculus hippocastanum*), 10 mai.....	.....	35,00	.....	Dans un pré, sol fertile.	9,50							
Feuilles de marronnier, 10 mai.	16,00	72,00	782	Idem.	50,00							
Les mêmes, 23 juillet.....	29,00	84,00	652	Sur la même branche.	24,00							
Les mêmes, 27 septembre.....	31,00	86,00	636	Idem.	13,50							
Fleurs du marronnier précéd..	9,00	71,00	873	Idem.	50,00							

Fruits en maturité du même marronnier, 5 octobre.....	12,00	34,00	647	Idem.	75,00	10,50	.....	0,75	.....	0,50	13,25	*Analyse plus précise des mêmes cendres.* Carbonate de potasse. 51,00 Phosphate de potasse. 28,00 Chlorures et sulfates alcalins..... 3,00 Phosphates terreux. . 12,00 Carbonates terreux . 0,00 Silice..... 0,50 Oxydes métalliques . 0,25 Perte..... 5,25 100,00
Plantes de pois en fleurs (*Pisum sativum*).....	.....	95,00	.....	Dans un jardin potager, sol argileux.	49,80	17,25	6,00	2,30	.....	1,00	24,65	
Les mêmes portant leurs graines en maturité.....	.....	81,00	.....		34,25	22,00	14,00	11,00	.....	2,50	17,25	
Plantes de fèves de marais (*Vicia faba*).....	16,00	150,00	895	Idem.	55,50	14,50	3,50	1,50	.....	0,50	24,50	
Les mêmes pendant la floraison, 23 juin.....	20,00	122,00	876		55,50	13,50	4,12	1,50	.....	0,50	24,38	*Analyse plus précise des mêmes cendres.* Carbonate de potasse. 57,25 Chlorures et sulfates alcalins..... 12,00 Phosphates terreux. . 15,00 Carbonates terreux. . 5,00 Silice..... 2,00 Oxydes métalliques. . 0,50 Perte..... 8,25 100,00
Les mêmes portant leurs graines en maturité.....	.....	66,00	.....		50,00	17,75	4,00	1,75	.....	0,50	26,00	Les sels solubles dans l'eau ne contiennent point de phosphate de potasse.

TABLE DES INCINÉRATIONS.					TABLE DES ANALYSES DE 100 PARTIES DE CENDRES,							
NOMS DES PLANTES. ÉPOQUE DE LEUR RÉCOLTE.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante verte.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante sèche.	Eau de végétation dans 1000 parties de plante verte.	OBSERVATIONS.	Sels solubles dans l'eau.	Phosphates terreux.	Carbonates terreux.	Silice.	Alumine. — Quantité inférieure à $\frac{1}{100}$ du poids des cendres.	Oxydes métalliques.	Perte.	OBSERVATIONS.
Les mêmes séparées des graines en maturité.....	.....	115	.....		42,00	5,75	36,00	1,75	.....	1,00	12,90	*Analyse plus précise des mêmes cendres.* Carbonate de potasse. 31,00 Chlorure de potassium. 14,00 Sulfate de potasse . . 2,00 Phosphates terreux. . 6,00 Carbonates terreux. . 37,50 Silice. . . . . 2,75 Oxydes métalliques. . 0,75 Perte. 6,00 100,00
Graines des plantes précédentes.	.....	33	.....		.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	*Analyse.* Carbonate de potasse. 22,45 Phosphate de potasse. 43,93 Chlorure de potassium. 0,90 Sulfate de potasse . . 2,00 Phosphates terreux. . 27,92 Carbonates terreux. . 0,00 Silice. . . . . 0,00 Oxydes métalliques. . 0,50 Perte. 2,30 100,00

Plantes de fève en fleur crues dans de l'eau distillée et provenues des graines précédentes.	.....	39	.....		.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	*Analyse.* Carbonate de potasse. 22,40 Phosphate de potasse. 33,40 Chlorures et sulfates alcalins. . . . . 4,30 Phosphates terreux. . 30,00 Carbonates terreux. . 0,00 Silice . . . . . traces Oxydes métalliques. . 0.50 Perte 9,40 100,00
Verge-d'or (*Solidago vulgaris*) avant la floraison, 1er mai...	.....	92	.....	Sur la lisière non cultivée d'un bois, sol graveleux.	67,5	10,75	1,25	1,50	.....	0,75	18,25	Ces plantes n'avaient que leurs feuilles radicales
Les mêmes près de fleurir, 15 juillet.....	.....	57	.....		59,00	8,50	9,25	1,50	.....	0,75	21,00	
Les mêmes portant leurs graines en maturité, 20 septembre...	.....	50	.....		48,00	11,00	17,25	3,50	.....	1,50	18,75	
Plantes de tournesol (*Helianthus annuus*), 23 juin, un mois avant la floraison.....	.....	147	.....	Dans un jardin potager, sol argileux.	63,00	6,70	11,56	1,50	.....	0,12	16,67	
Les mêmes commençant à fleurir, 23 juillet.....	13	137	877		61,00	6,00	12,50	1,50	.....	0,12	18,78	
Les mêmes, 20 septembre, portant leurs graines en maturité.	23	93	753		51,50	22,50	4,00	3,75	. ...	0,50	17,75	
Plantes de froment en fleur...	.....	.....	.....	Dans un champ fertile, sol graveleux.	43,25	12,75	0,25	32,00	.....	0,50	12,25	
Les mêmes portant leurs graines en maturité.....	.....	.....	.....		11,00	15,00	0,25	54,00	.....	1,00	18,75	
Plantes de froment, 1er mai, un mois avant la floraison.....	.....	79	.....		60,00	11,50	0,25	12,50	.....	0,25	15,50	

TABLE DES INCINÉRATIONS.

TABLE DES ANALYSES DE 100 PARTIES DE CENDRES.

NOMS DES PLANTES. ÉPOQUE DE LEUR RÉCOLTE.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante verte.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante sèche.	Eau de végétation dans 1000 parties de plante verte.	OBSERVATIONS.	Sels solubles dans l'eau.	Phosphates terreux.	Carbonates terreux.	Silice.	Alumine. — Quantité inférieure à $\frac{1}{100}$ du poids des cendres.	Oxydes métalliques.	Perte.	OBSERVATIONS.
Les mêmes en fleur, 14 juin...	16	54	699		41,00	10,75	0,25	26,00	.....	0,50	21,50	
Les mêmes, 28 juillet, portant leurs graines en maturité....	.....	33	.....		10,00	11,75	0,25	51,00	.....	0,75	23,00	
Paille du froment précédent séparée des graines.....	.....	43	.....		9,00	5,00	1,00	61,50	.....	1,00	22,50	*Analyse plus précise des mêmes cendres.* Carbonate de potasse . 12,50 Phosphate de potasse . 5,00 Chlorure de potassium 3,00 Sulfate de potasse . . 2,00 Phosphates terreux. . 6,20 Carbonates terreux. . 1,00 Silice . . . . . 61,50 Oxydes métalliques. . 1,00 Perte 7,80 100,00
Graines choisies du froment précédent.....	.....	13	.....		21,00	38,00	1,00	0,50	.....	0,25	40,25	*Analyse.* Carbonate de potasse. 15,00 Phosphate de potasse. 32,00 Chlorure de potassium 0,16 Sulfate de potasse . . traces Phosphates terreux. . 44,50 Carbonates terreux . . 0,08 Silice . . . . . 0,50 Oxydes métalliques. . 0,25 Perte 1,51 100,00

Son	.....	52	.....		.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	*Analyse.* Carbonate de potasse. 14,00 Phosphate de potasse. 30,00 Chlorure de potassium 0,16 Sulfate de potasse . . 0,00 Phosphates terreux. . 46,50 Carbonates terreux. . 0,00 Silice . . . . . 0,50 Oxydes métalliques. . 0,25 Perte 8,59 100,00
Plantes de maïs (*Zea mays*), 23 juin, un mois avant la florais.	.....	122	.....		69,00	5,75	0,25	7,50	.....	0,25	17,25	
Les mêmes en fleur, 23 juillet..	.....	81	.....	Dans un jardin potager, sol argileux.	69,00	6,00	0,25	7,50	.....	0,25	17,00	
Les mêmes portant leurs graines en maturité.....	.....	46										
Tiges du maïs précéd. séparées de leurs épis en maturité.....	.....	84	.....		56,00	5,00	1,00	18,00	.....	0,50	19,50	*Analyse.* Carbonate de potasse. 59,00 Phosphate de potasse. 9,70 Chlorure de potassium 2,50 Sulfate de potasse . . 1,25 Phosphates terreux. . 5,00 Carbonates terreux. . 1,00 Silice . . . . . 18,00 Oxydes métalliques. . 0,50 Perte 3,05 100,00
Épis des tiges précédentes....	.....	16										
Graines du maïs précédent....	.....	10	.....		24,00	34,00	0,00	1,00	.....	0,12	40,88	*Analyse.* Carbonate de potasse 14,00 Phosphate de potasse. 47,50 Chlorure de potassium 0,25 Phosphates terreux. . 36,00 Sulfate de potasse . . 0,25 Carbonates terreux. . 0,00 Silice . . . . . 1,00 Oxydes métalliques. . 0,12 Perte 0,88 100,00

TABLE DES INCINÉRATIONS.					TABLE DES ANALYSES DE 100 PARTIES DE CENDRES.							
NOMS DES PLANTES. ÉPOQUE DE LEUR RÉCOLTE.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante verte.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante sèche.	Eau de végétation dans 1000 parties de plante verte.	OBSERVATIONS.	Sels solubles dans l'eau.	Phosphates terreux.	Carbonates terreux.	Silice.	Alumine. — Quantité inférieure à $\frac{1}{100}$ du poids des cendres.	Oxydes métalliques.	Perte.	OBSERVATIONS.
Paille d'orge vulgaire (*Hordeum vulgare*) séparée de ses graines en maturité.....	.....	42	.....	Dans un champ, sol calcaire.	14,00	7,00	12,50	57,00	.....	0,50	9,00	*Analyse.* Carbonate de potasse. 16,00 Sulfate de potasse . . 3,50 Chlorure de potassium 0,50 Phosphates terreux. . 7,75 Carbonates terreux. . 5,50 Silice. . . . . 57,00 Oxydes métalliques. . 0,50 Perte. 2,25 100,00
Graine d'orge de la paille précédente.....	.....	18	.....	Cette graine était telle qu'on l'emploie pour la semer, c'est-à-dire pourvue de sa balle intérieure.	7,00	31,00	0,00	36,00	.....	0,25	25,75	*Analyse.* Carbonate de potasse. 18,00 Phosphate de potasse. 9,20 Sulfate de potasse . . 1,50 Chlorure de potassium 0,25 Phosphate terreux . . 32,50 Carbonates terreux. . 0,00 Silice. . . . . 35,50 Oxydes métalliques. . 0,25 Perte. 2,80 100,00
Graines d'orge.....	.....	.....	.....		22,00	22,00	0,00	21,00	.....	0,12	29,88	On doit attribuer, soit dans cette analyse, soit dans la précédente, une grande partie de la silice à la balle dont la graine n'a pas été dépouillée.

Avoine	.....	31	.....	Cette graine était pourvue de sa balle.	1,00	24,00	0,00	60,00	. ...	0,25	14,75	
Feuilles de rosage (*Rhododendron ferrugineum*) crues sur le Jura, montagne calcaire	.....	30	.....		23,00	14,00	43,25	0,75	0,12	3,25	15,63	
Les mêmes crues sur le Breven, montagne granitique	.....	25	.....		21,10	16,75	16,75	2,00	0,12	5,75	31,53	
Tiges et branches de rosage crues sur le Jura, 20 juin	.....	8	.....	Ces tiges, ainsi que les suivantes, étaient dépouillées de feuilles.	22,50	10,00	39,00	0,50	0,12	5,40	22,48	La végétation était plus retardée sur le sol siliceux que sur le sol calcaire. Cette observation s'applique également à toutes les récoltes suivantes.
Tiges de rosage crues sur le Breven, 27 juin	.....	.....	.....		24,00	11,50	29,00	1,00	.....	11,00	24,50	
Feuilles de pin (*Pinus abies*) crues sur le Jura, 20 juin	.....	29	.....		16,00	12,27	43,50	2,50	.....	1,60	24,13	
Les mêmes crues sur le Breven, 27 juin	.....	29	.....		15,00	12,00	29,00	19,00	.....	5,50	19,50	
Branches de pin dépouillées de feuilles, 20 juin	.....	15	.....		15,00							
Airelle (*Vaccinium myrtillus*) crues sur le Jura, 29 août	.....	26	.....		17,00	18,00	42,00	0,50	.....	3,12	19,38	
La même crue sur le Breven, 20 août	.....	22	.....		24,00	22,00	22,00	5,00	.....	9,50	17,50	
Terreau du rosage, calcaire préc.	.....	65	.....	Ce terreau noir a été pris sur un rocher de carbonate de chaux pur, où les bestiaux ne pouvaient pas parvenir; il était exposé à ciel ouvert à toutes les influences atmosphériq.	0,50	6,00	29,00	28,00	3,00	18,00	15,50	

TABLE DES INCINÉRATIONS.

NOMS DES PLANTES. ÉPOQUE DE LEUR RÉCOLTE.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante verte.	Cendres contenues dans 1000 parties de plante sèche.	Eau de végétation dans 1000 parties de plante verte.	OBSERVATIONS.
Extrait du terreau précédent..	.....	140	.....	Cet extrait, sec, noir et à demi transparent, a été préparé par les décoctions réitérées du terreau dans de l'eau distillée renouvelée à chaque décoction.
Terreau du rosage siliceux....	.....	620	.....	La grande quantité de cendres contenues dans ce terreau, vient de ce qu'il était mêlé à du sable ou au détritus du gneiss sur lequel il reposait.
Extrait du terreau précédent..	.....	142	.....	

TABLE DES ANALYSES DE 100 PARTIES DE CENDRES.

Sels solubles dans l'eau.	Phosphates terreux.	Carbonates terreux.	Silice.	Alumine. — Quantité infér. à $\frac{1}{100}$ du poids des cendres.	Oxydes métalliques.	Perte.	OBSERVATIONS.
27,00	16,75	21,00	3,00	0,12	3,00	29,13	*Analyse plus précise des mêmes cendres.* Carbonate de potasse. 14,00 Chlorure de potassium. 23,00 Sulfate de potasse . . 16,00 Phosphate terreux . . 17,25 Carbonates terreux. . 21,50 Silice . . . . . 3,25 Alumine. . . . . 0,12 Oxydes métalliques. . 3,00 Perte 1,88 100,00
0,00							
24,00	13,00	17,00	14,00	0,12	10,00	21,88	

Tableau des analyses de M. Berthier.

	COMPOSITION DES CENDRES.		Racine de garance.	TUBERCULES.			TIGES GARNIES DE LEURS FEUILLES.								TIGES dégarnies de leurs feuilles.	
				Topinambours.	Pommes de terre.	Oignons rouges.	Vigne de Nemours.	Millet à épis.	Lin.	Lin roui.	Paille de froment.	Paille de seigle multicaule.	Foin de Nemours.	Luzerne de Nemours.	Roseaux de Nemours.	Haricots du Canada.	Cannes à sucre.
PARTIES SOLUBLES.	Alcali	Potasse	»	»	»	»	»	3,50	»	Le lin roui ne contient plus de substances minérales.	3,40	»		»	»	»	22,00
	Carbonates	Carbonate de potasse	31,11	31,50	42,43	21,60	16,40	29,40	32,68		»	18,50	12,20	14,44	»	15,52	»
		Carbonate de soude							»		»				»		»
	Chlorures	Chlorure de potassium	3,14	7,50	2,80	4,00	2,20	1,10	1,64		2,90	3,00	3,64	1,90	0,78	1,94	»
		Chlorure de sodium	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Sulfates	Sulfate de potasse	3,93	6,00	2,80	14,40	4,40	4,00	6,68		0,30	5,00	1,30	2,66	3,40	1,94	»
		Sulfate de soude	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Phosphate	Phosphate de potasse	»	30,00	34,70	»	»	2,00	»		»	0,40	»	»	»	»	»
	Silicate	Silicate de potasse	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	4,00	»	»
	Poids de la partie soluble des cendres		38,18	75,00	82,73	40,00	23,00	40,00	41,00		16,60	26,90	17,14	19,00	....	19,40	22,00
PARTIES INSOLUBLES.	Terres alcalines	Chaux	»	»	»	»	»	»	»		15,70	»	»	»	»	»	10,00
		Magnésie	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Carbonates terreux ou acide carbonique.	Carbonate de chaux	35,01	»	2,80	12,00	49,82	8,20	33,04		»	0,50	22,62	64,26	6,00	65,38	»
		Carbonate de magnésie	4,13	»	»	10,00	3,85	»	3,54		»	»	7,39	6,07	»	»	»
		Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	1,00	»	»
	Oxydes métalliques.	Oxyde de fer	»	»	»	»	»	»	»		2,60	»	»	»	»	»	»
		Oxyde de manganèse	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Sulfate	Sulfate de chaux	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
	Phosphates ou acide phosphorique.	Phosphate de chaux	9,71	16,50	6,87 M	38,00	15,70	7,40	20,06		»	9,10	11,31	8,43	6,60 F	5,80 M	»
		Phosphate de magnésie	» F	8,50	2,50	»	»	»	»		»	»	»	»	»	2,17	»
		Phosphate de fer	5,09	»	1,70	»	1,83	0,90	»		»	»	1,64	»	»	1,45	»
		Phosphate de manganèse	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
		Acide phosphorique	»	»	»	»	»	»	»		1,20	»	»	»	»	»	»
	Silice		7,88	»	2,50	»	5,80	43,20	2,36		73,90	61,50	39,80	2,24	78,22	5,80	68,00
	Poids de la partie insoluble des cendres		.....	25,00	17,27	60,00	77,00	59,70	59,00		83,40	73,10	82,86	81,00	....	80,60	78,00

NOTA. — Les lettres M et F placées au-dessus des nombres indiquent que le sel contient de petites quantités de manganèse ou de fer.

Tableau des analyses de M. Berthier.

	COMPOSITION DES CENDRES.		BOIS.		PARTIES HERBACÉES.		FEUILLES VIVANTES.				FEUILLES MORTES.						
			Mûrier Moretti.	Pin de Bordeaux.	Luzerne d'Orange (regain)	Garance.	Mûrier Lhou.	Pin de Bordeaux.	Vigne de Nemours.	Maïs à bec.	Mûrier Lhou.	Pin de Bordeaux.	Noyer de Nemours.	Marronnier d'Inde.	Platane	Peuplier suisse.	Vigne de Nemours
PARTIES SOLUBLES.	Alcali	Potasse	»	»	»	»	»	»	»	25,60	»	»	»	»	»	»	»
	Carbonates	Carbonate de potasse	10,27	4,21	8,50	15,00	7,10	7,71	7,20		2,94	2,70	2,37	»	»	»	5,12
		Carbonate de soude												»	»	»	
	Chlorures	Chlorure de potassium	0,35	0,39	10,50	9,00	0,60	0,52	0,80	3,50	1,47	»	0,74	3,00		»	1,41
		Chlorure de sodium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,00	»	»
	Phosphate	Phosphate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»
	Sulfates	Sulfate de soude	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»
		Sulfate de potasse	6,78	»	16,00	6,00	2,60	4,77	7,00	4,90	2,18	»	2,07	3,00		0,70	2,29
		Sulfate de chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	4,00	»		»
	Silicate	Silicate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Poids de la partie soluble des cendres		17,40	7,20	35,00	30,00	10,30	13,00	15,00	34,00	6,59	2,70	5,18	....	....	....	8,82
PARTIES INSOLUBLES.	Terres alcalines	Chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
		Magnésie	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Carbonates terreux ou acide carbonique	Carbonate de chaux	47,93	68,74	53,00	50,00	53,00	65,82	51,00	11,00	53,73	84,90	73,17	48,80	54,00	84,80	62,62
		Carbonate de magnésie	6,61	6,43	1,30	2,50	»	6,96	3,40	»	»	»	3,60	5,70	8,50	2,00	8,60
		Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Oxydes métalliques	Oxyde de fer	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
		Oxyde de manganèse	»	»	»	»	»	1,22	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Phosphates ou acide phosphorique	Phosphate de magnésie	3,30	»	»	»	9,00	»	»	»	1,86 F	2,20 F	»	4,00	3,00	»	»
		Phosphate de chaux	19,80	7,20	9,10	7,00		8,70	15,30	22,00	11,60	5,90	11,81	1,00	»	5,00	13,27
		Phosphate de fer	»	4,00	»	1,50		1,70	5,10	»	»	1,60	»	6,50	8,00	0,50	
		Phosphate de manganèse	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,10	1,50	»	»	»	»
		Acide phosphorique	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Silice		»	6,43	1,60	9,00	27,70	2,60	10,20	33,00	26,19	1,60	4,74	24,00	»	7,00	6,63
	Poids de la partie insoluble des cendres		82,60	92,80	65,00	70,00	89,70	87,00	85,00	66,00	93,41	97,30	94,82	....	....	....	91,18

NOTA. — La lettre F placée au-dessus des nombres indique que le sel contient de petites quantités de fer.

Tableau des analyses de M. Berthier.

	COMPOSITION DES CENDRES.		SON BRUT.		SON PURIFIÉ.				COSSES DE LÉGUMES.			TÉGUMENTS.				COTYLÉDONS.	
			Blé froment.	Seigle.	Blé froment.	Seigle.	Orge.	Avoine.	Haricots blancs (Soissons).	Haricots flageolets.	Pois prince Albert.	Lentilles de la grande espèce.	Fèves de marais.	Haricots blancs du pays.	Châtaignes.	Haricots blancs du pays.	Fèves de marais.
PARTIES SOLUBLES.	Alcali	Potasse	»	»	»	»	10,00	4,60	»	»	»	Ces cendres sont composées en majeure partie de phosphates terreux et de carbonate de chaux.	»	»	» (1)	»	»
	Carbonates	Carbonate de potasse	»	»	»	»	»	»	56,60	29,80	24,00		20,00	7,10	40,00	»	»
		Carbonate de soude															
	Sulfates	Sulfate de soude	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
		Sulfate de potasse							3,10	3,40	1,20		6,60	2,60	»	»	»
	Chlorures	Chlorure de potassium	»	»	»	»	»	»	1,80	3,60	0,80			1,30	»	»	»
		Chlorure de sodium	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Phosphate	Phosphate de potasse	53,00	60,00	36,70	27,70	»	»	»	»	»		»	»	»	83,00	73,90
	Silicate	Silicate de potasse	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Poids de la partie soluble des cendres		....	....	....	....	....	....	61,50	36,80	26,00		26,60	11,00	40,00	....	73,90
PARTIES INSOLUBLES.	Terres alcalines	Chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
		Magnésie	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	» M	»	»
	Carbonates terreux ou acide carbonique	Carbonate de chaux	»	»	»	»	»	»	26,00	40,00	59,70		60,00	61,10	25,00	»	»
		Carbonate de magnésie	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	17,00	10,00	»	»
		Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Oxydes métalliques	Oxyde de fer	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
		Oxyde de manganèse	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Sulfate	Sulfate de chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Phosphates ou acide phosphorique	Phosphate de chaux	11,30	11,00	20,00	33,30	45,00	9,30 F	7,70	8,00	5,50 M		13,40	11,00	25,00 F	3,00	17,30
		Phosphate de magnésie	35,70	26,90	43,30	39,00	20,00	15,10	0,90	»	5,50 F		»	»	»	14,00	8,80
		Phosphate de manganèse	»	2,10	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
		Phosphate de fer	»	»	»	»	»	»	»	1,00 M	»		»	»	»	»	»
		Acide phosphorique	»	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»
	Silice		»	»	»	»	25,00	71,00	3,90	6,20	3,30		»	»	»	»	»
	Poids de la partie insoluble des cendres		....	....	....	....	....	....	38,50	63,20	74,00		73,40	89,00	60,00	....	26,10

(1) Ces carbonates contenaient des traces de chlorures et de sulfates alcalins. — Les lettres M et F au-dessus des nombres représentent de petites quantités de manganèse ou de fer.

Tableau des analyses de M. Berthier.

COMPOSITION DES CENDRES.		GRAINS A L'ÉTAT NATUREL.												GRAINS DÉCORTIQUÉS.		
		Blé blanc dit blé chartrain.	Blé d'Égypte.	Seigle.	Orge.	Avoine.	Riz de la Camargue.	Maïs de Nemours.	Haricots Soissons.	Haricots flageolets.	Haricots verts de Paris.	Pois verts normands.	Lentilles de la grande espèce.	Moutarde blanche.	Gruau.	Orge perlé.	Riz de la Caroline.
PARTIES SOLUBLES.	Alcali..... Potasse.....	»	»	»	22,50	12,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	16,80	»
	Carbonates .... Carbonate de potasse.	»	»	»	»	»	»	»	31,50	1,20	26,00	»	»	»	»	»	»
	Carbonate de soude..	»	»	»	»	»	»	»				»	»	»	»	»	»
	Chlorures ..... Chlorure de potassium	»	»	traces	»	»	»	»	3,10	3,40	6,50	3,70	12,20	»	»	»	»
	Chlorure de sodium..	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Sulfates..... Sulfate de potasse...	»	»	»	»	»	»	2,00	»	»	13,00	»	»	10,00	»	»	»
	Sulfate de soude....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Phosphate. .... Phosphate de potasse.	50,00	51,70	48,50	12,50	7,50	24,10	41,50	42,70	76,80	»	66,70	61,70	26,30	50,00	36,60	57,00
	Silicate ..... Silicate de potasse...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Poids de la partie soluble des cendres..	50,00	51,70	52,50	34,00	19,50	24,10	43,50	77,30	81,40	45,50	70,40	73,90	36,30	50,00	53,40	57,00
PARTIES INSOLUBLES.	Terres alcalines. Chaux.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Magnésie.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Carbonates terreux ou Carbonate de chaux..	»	»	»	»	»	»	»	»	2,50	»	»	»	»	»	»	»
	acide carbonique Carbon. de magnésie.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	16,00	»	»	»	»	»	»
	Acide carbonique ...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Oxydes métalliq. Oxyde de fer.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Oxyde de manganèse.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Sulfate..... Sulfate de chaux....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Phosphates ou acide phosphorique.. Phosphate de chaux.	22,00 M	20,00	29,20 M	15,00	16,50	24,10	18,50	8,40	9,70	28,00 F	22,20	6,50	39,80	15,40	25,00	23,00
	Phosph. de magnésie.	28,00 F	28,30	»	25,00	20,00 F	24,10	38,00	14,30	6,40		6,60	19,60	23,90	33,30	21,60	20,00
	Phosph. de manganèse	»	»	18,30 F	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Phosphate de fer....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Acide phosphorique .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
	Silice.....	»	»	»	25,00	44,00	27,70	»	»	»	5,10	0,80	»	»	1,30	»	»
	Poids de la partie insoluble des cendres.	50,00	48,30	47,50	65,00	80,50	65,90	56,50	22,70	18,60	49,10	29,60	26,10	63,70	50,00	46,60	43,00

NOTA. — Les lettres F et M placées au-dessus des nombres indiquent que le sel contient de petites quantités de fer et de manganèse.

Tableau des analyses de M. Berthier.

COMPOSITION DES CENDRES.		FRUITS.						
		Châtaignes.	Noix.	Marc de noix.	Raisin séché.	Pepins de raisin rouge.	Chasselas blanc frais.	Raisin noir frais.
PARTIES SOLUBLES. Alcali	Potasse	»	»	»	»	»		
Carbonates	Carbonate de potasse	47,60	»	»	44,40	13,50		
	Carbonate de soude		»	»				
Chlorures	Chlorure de potassium	•	»	»	2,70	1,50		
	Chlorure de sodium	traces.	»	»	»	»		•
Sulfates	Sulfate de potasse		»	»	5,00	3,50		
	Sulfate de soude		»	»	»	»		
Phosphate	Phosphate de potasse	32,00	52,07	44,50	»	»		
Silicate	Silicate de potasse	»	»	»	»	»		
Poids de la partie soluble des cendres		79,60	52,00	.....	52,10	18,50	49,45	50,00
PARTIES INSOLUBLES. Terres alcalines	Chaux	»	»	»	»	»	»	»
	Magnésie	»	»	»	»	»	»	»
Carbonates terreux ou acide carbonique.	Carbonate de chaux	»	»	»	10,50	17,50	20,50	25,22
	Carbonate de magnésie	»	»	»	12,50	14,00	5,50	
	Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»
Oxydes métalliques	Oxyde de fer	»	»	»	»	»	»	»
	Oxyde de manganèse	»	»	»	»	»	»	»
Sulfate	Sulfate de chaux	»	»	»	»	»	»	»
Phosphates ou acide phosphorique.	Phosphate de chaux	9,00 M	30,40	»	23,50	50,00	25,00	24,78
	Phosphate de magnésie	11,40 F	17,60	40,00	»	»	»	»
	Phosphate de manganèse	»	»	»	»	»	»	»
	Phosphate de fer	»	»	»	»	»	»	»
	Acide phosphorique	»	»	»	»	»	»	»
Silice		»	»	»	1,40	»	»	»
Poids de la partie insoluble des cendres		20,40	48,00	14,50	47,90	81,50		

NOTA. — Les lettres F et M placées au-dessus des nombres indiquent que les sels renferment de petites quantités de fer ou de manganèse.

RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES PRINCIPALES FAMILLES DU RÈGNE VÉGÉTAL.

A la suite des travaux de de Saussure et de M. Berthier, on doit naturellement placer les expériences récentes que MM. Malaguti et Durocher ont entreprises pour déterminer la répartition des éléments organiques dans les principales familles du règne végétal. Ces chimistes ont pensé que les plantes appartenant à la même famille et se rapprochant les unes des autres, non-seulement par les caractères de leurs organes essentiels, mais aussi par la conformation générale de leurs tissus, doivent offrir, dans l'ensemble de leurs principes inorganiques, certaines analogies quand on les compare entre elles, et certaines particularités quand on les met en parallèle avec d'autres familles.

Nous allons indiquer les principales considérations de ce travail important, en les faisant suivre des tableaux où MM. Malaguti et Durocher ont classé leurs analyses.

CHLORE.

Le chlore est un des éléments qui présente le plus d'inégalités dans les plantes de la même famille; il y a du reste beaucoup de cas où le dépôt des chlorures, dans le tissu des plantes, n'est qu'un fait accidentel et ne constitue pas un caractère inhérent à l'organisation du végétal: ainsi, dans les cendres de deux échantillons de Trèfle commun (*Trifolium pratense*), l'analyse a donné, chez celui cueilli sur un sol argileux, 4 pour 100 de chlore; chez l'autre, récolté sur un terrain calcaire, près de 20 pour 100, c'est-à-dire cinq fois plus, sans qu'il y ait de différences notables dans l'aspect des individus analysés.

En général, dans les cendres des plantes herbacées, le chlore existe dans la proportion de 4 à 8 pour 100; exceptionnellement, il peut dépasser 20 pour 100. D'ailleurs, il exist des familles où l'abondance du chlore semble être un caractère général. Ainsi les cendres des Crucifères en contiennent moyennement 11,24 pour 100; celles des Primulacées de 8 à 20, celles des Joncées de 8 à 21, et celles des Graminées de 8,78 à 12,68 pour 100. Au contraire, les cendres des arbres appartenant au groupe des Amentacées donnent presque constamment moins de 1 pour 100 de chlore, et souvent rien que des traces. Les cendres des Conifères paraissent en contenir un peu plus, savoir, de 1 à 2 pour 100, et il en est de même pour les Rosacées frutescentes, ou à l'état d'arbrisseaux, telles que celles appartenant au genre *Rosa* et *Rubus*.

Lorsque le chlore est en grande abondance, dans la proportion de plus de 10 à 12 pour 100, le plus souvent il n'y a pas, dans la plante, une assez grande quantité de sodium pour le saturer; il faut alors admettre qu'une portion au moins du chlore est à l'état de chlorure de potassium.

ACIDE SULFURIQUE.

Dans les cendres des végétaux herbacés, l'acide sulfurique est habi-

tuellement en proportion un peu plus faible que le chlore et variant en général de 3 à 5 pour 100; mais, de même que pour le chlore, on rencontre des familles où il existe plus abondamment. Il se trouve dans le rapport moyen de 6,19 pour 100 chez les Crucifères, de 6,01 chez les Ombellifères, de 6,42 chez les Éricinées, et de 6,97 chez les Euphorbiacées; les cendres de trois Résédacées recueillies sur un schiste calcaire en ont donné de 10,63 à 18,04 pour 100. Les Rosacées frutescentes en renferment des quantités peu différentes de celles qui se trouvent dans les végétaux herbacés. Mais, dans les cendres des arbres appartenant à diverses familles, il en existe des proportions assez variables. Plusieurs en fournissent moins de 1 pour 100 : les *Populus fastigiata, alba, tremula;* d'autres en contenaient jusqu'à 4 pour 100, tels que le *Populus virginiana* et le *Buxus sempervirens;* le *Pinus strobus* en a fourni 10 pour 100. Sans affirmer que ces variations ne tiennent pas à des causes accidentelles, MM. Malaguti et Durocher pensent pouvoir conclure de leurs analyses que, contrairement à ce qui a lieu pour les plantes herbacées, dans les arbres de différentes familles, l'acide sulfurique se montre plus abondamment, et paraît susceptible d'éprouver de plus grandes variations que le chlore. Les végétaux en renferment une proportion notamment plus grande lorsqu'ils proviennent de terrains argileux que lorsqu'ils ont crû sur des terrains calcaires : ainsi, le *Brassica oleracea* donne 4,63 d'acide sulfurique dans le premier cas et 3,56 dans le second; le *Brassica napus,* 7,19 et 4,20; le *Trifolium pratense,* 3,86 et 3,05; le *Trifolium incarnatum,* 3,05 et 1,74; le *Scabiosa arvensis,* 3,70 et 2,65. Cette relation se vérifie également par la comparaison des plantes appartenant à des genres différents, mais faisant partie de la même famille.

Ces chimistes ont constaté en outre que, dans les diverses parties d'un même végétal arborescent, la quantité d'acide sulfurique éprouve d'assez grandes variations qui sont en rapport avec celles du chlore, comme le montrent les chiffres suivants, résultant des essais exécutés sur les cendres des divers organes du *Robinia hispida* (*Acacia rose*). L'arbuste qui a servi à ces expériences croissait sur un sol tertiaire argilo-sableux, et c'est à la fin de mai que les portions destinées à l'analyse ont été détachées.

	CHLORE.	ACIDE SULFURIQUE.	PARTIES SOLUBLES.	PARTIES INSOLUBLES.
Écorce détachée de branches ayant de 1 à 2 centimèt. et demi de diamètre.	traces	1,29	17,30	82,70
Branches écorcées, ayant de 1 à 2 centimètres et demi de diamètre.....	traces	1,00	16,60	83,40
Pétioles dont on a séparé les folioles.	0,43	2,75	42,81	57,19
Folioles détachées des pétioles.....	0,45	3,58	29,24	70,95
Fleurs détachées des pédoncules....	0,77	4,24	62,62	37,38
Branche garnie de feuilles et de fleurs représentant l'ensemble du végétal.	0,36	2,40	43,35	56,65

ACIDE PHOSPHORIQUE.

L'acide phosphorique est susceptible de variations moindres que le chlore et l'acide sulfurique; sa présence est indispensable pour permettre au végétal d'acquérir un état complet de développement, et jamais la proportion de cet acide ne s'abaisse à des quantités aussi faibles que celles du chlore et de l'acide sulfurique. Les cendres de la plupart des végétaux en renferment de 4 à 8 pour 100; toutefois il paraît se trouver en plus grande abondance dans certaines familles. Les cendres des Crucifères en fournissent une moyenne de 14,38 pour 100; les Caryophyllées, 9,69; les Légumineuses sous-frutescentes, 10,30; les Rosacées, 9,71; les Composées, 9,64; les Personnées, 10,11; les Euphorbiacées, 9,83; les Orchidées, 9,55, et les Joncées, 9,25. Dans les arbres, la répartition de l'acide phosphorique est assez remarquable. Ainsi, dans les cendres des Conifères, on en rencontre de 2,60 à 6,11 pour 100; dans le Chêne et l'Ormeau, de 7,40 à 9,60; dans le Buis, 11,23; dans les Salicinées, de 11 à 16 pour 100. Les Rosacées arborescentes, telles que les genres *Prunus*, *Malus* et *Pyrus*, ne donnent que de 3,20 à 4,91 d'acide phosphorique; tandis que dans les cendres de trois Rosacées frutescentes des genres *Rosa* et *Rubus*, il s'en trouve de 14 à 25 pour 100.

Les plantes sont, à peu d'exceptions près, plus riches en acide phosphorique lorsqu'elles ont végété sur des terrains argileux, que quand elles ont été cueillies sur des sols calcaires. Des analyses exécutées dans le but de savoir si les plantes qui croissent dans les cimetières contiennent plus d'acide phosphorique que les autres, ont montré que la proportion est la même que dans les plantes récueillies en d'autres lieux.

ACIDE SILICIQUE.

Les variations de la silice dans une même famille sont ordinairement beaucoup plus grandes que celles de l'acide phosphorique, et, quand on compare les différentes familles entre elles, on remarque de grandes irrégularités. Ainsi les Graminées et les Fougères donnent habituellement 40 à 50 pour 100 de silice, tandis que les plantes herbacées d'autres familles, notamment les Caryophyllées, les Dipsacées, et surtout les Polygonées, en contiennent généralement moins de 10 pour 100. Les Éricinées sont très-riches en silice; elles en contiennent 48 pour 100, tandis que les Rosacées frutescentes et arborescentes en renferment seulement quelques centièmes. De même, les Conifères, la Vigne, le Buis, en renferment de 6 à 12 pour 100; les Amentacées n'en contiennent que des quantités variant de 0,30 à 3,69 pour 100.

Lorsque les plantes végètent sur un sol calcaire, elles renferment en général moins de silice que si elles croissent sur un sol argilo-schisteux ou granitique

POTASSE. — SOUDE.

Quand on compare les compositions d'espèces végétales appartenant à la même famille et ayant végété sur des sols analogues, argilo-feldspathiques et siliceux, on y trouve des quantités d'alcalis assez uniformes; mais, en les mettant en parallèle avec des plantes de la même espèce ou du même genre qui ont crû sur des sols calcaires, on trouve dans ces dernières une proportion beaucoup moindre de potasse, qui se trouve remplacée par de la chaux. Les plantes cueillies sur le même terrain présentent, sous le rapport de la richesse en alcalis, des variations notables d'une famille à l'autre, moindres cependant que pour la silice. Il se trouve des familles dont les espèces offrent habituellement dans leurs cendres moins de 20 pour 100 d'alcalis (potasse et soude réunies) : telles sont les Crassulacées, les Éricinées, les Rosacées arborescentes et les Amentacées. Dans d'autres familles, au contraire, la plupart des espèces contiennent de 38 à 50 pour 100 d'alcalis : telles sont les Renonculacées, les Résédacées, les Caryophyllées, les Dipsacées, les Borraginées, les Solanées, les Primulacées, les Liliacées, les Joncées et les Cypéracées. Les Rosacées frutescentes donnent en moyenne 23 pour 100 d'alcalis, les Rosacées arborescentes 12 pour 100, et les Conifères encore un peu plus.

En ce qui concerne la répartition de la potasse et de la soude, il existe des différences bien marquées suivant les familles. Ainsi, dans les Amentacées, l'alcali est presque entièrement de la potasse; plusieurs de ces arbres ne donnent que des traces de soude, d'autres en fournissent de $\frac{1}{2}$ à 2 pour 100. Dans les Conifères, il s'en trouve jusqu'à 6 pour 100; il y en a des quantités analogues, mais avec d'assez grandes variations, dans les Rosacées frutescentes et arborescentes; les Éricinées en donnent jusqu'à 8 et 12 pour 100. On trouve un peu plus de soude dans les Phanérogames herbacées que dans les arbres, mais dans des proportions qui diffèrent, suivant les familles. Ainsi, dans les Renonculacées, les Rosacées, les Crassulacées, les Ombellifères, les Rubiacées, les Dipsacées, les Labiées et les Graminées, la quantité de soude forme du tiers à la moitié de la potasse, et quelquefois même plus; dans les Éricinées elle égale presque le poids de la potasse, tandis que chez les Résédacées, les Caryophyllées, les Liliacées et les Joncées, elle n'est habituellement que du quart ou du huitième, et parfois même du dixième de la quantité de potasse.

Généralement, les végétaux ont plus de tendance à absorber la potasse que la soude : ainsi, l'*Eryngium maritimum* est une plante exclusivement propre aux sables salés du bord de la mer; elle contient cependant trois fois plus de potasse que de soude. On peut juger, par cet exemple, combien est puissante la faculté d'élimination des organes nutritifs des végétaux, même chez des plantes qui habitent exclusivement les côtes maritimes.

L'examen comparatif de plusieurs plantes des mêmes espèces cueillies, les unes sur un sol calcaire, les autres sur un sol argilo-schisteux, montre

que, dans les premières, la proportion de soude, relativement à la potasse, est notablement plus grande que dans les secondes. Le tableau suivant indique le rapport fourni :

			Brassica napus.	Trifolium pratense.	Trifolium incarnatum	Allium porrum.	Quercus pedunculata.
Sur un sol	calcaire	NaO	5,66	4,80	13,80	2,26	2,18
		KO	12,34	9,60	19,11	40,23	11,60
	argileux	NaO	3,00	1,60	4,80	2,00	traces
		KO	25,42	27,20	28,74	42,44	19,83

Ce fait observé sur des plantes appartenant à des familles différentes (Crucifères, Légumineuses, Liliacées et Amentacées) montre que, dans les sols calcaires, la proportion de soude comparée à la potasse est ordinairement plus grande que dans les terrains argileux : ce qui doit être en effet, car, dans les premières, les alcalis dérivent principalement des eaux riches en soude où vivaient les animaux marins dont les dépouilles ont contribué à former le dépôt calcaire, tandis que, dans les sols provenant du remaniement et de la décomposition des détritus de roches feldspathiques, les alcalis doivent consister pour la majeure partie en potasse.

Les plantes riches en chlore renferment souvent plus de soude que les autres, ce qui paraît tenir à ce que l'état sous lequel le chlore doit habituellement pénétrer dans les plantes est combiné avec le sodium; toutefois il y a des cas assez nombreux où la soude se trouve en faible quantité, relativement à la potasse, malgré l'abondance du chlore : tels sont les *Stellaria media*, *Symphytum officinale*, *Solanum tuberosum*. Au contraire, le *Trifolium incarnatum* sur un sol calcaire, les *Calluna vulgaris*, *Galeopsis ochroleuca*, *Polygonum fagopyrum* et *Orchis morio* contiennent beaucoup de soude et peu de chlore.

CHAUX.

La chaux varie en raison inverse des alcalis: ainsi, des individus de la même espèce renferment plus de chaux quand ils ont végété sur un sol calcaire, et plus d'alcalis lorsque c'est un sol argileux; et, en comparant ensemble des plantes cueillies sur le même terrain, mais d'ordres différents, on voit encore les proportions d'alcalis et de chaux varier dans un rapport inverse. Les Amentacées, et les arbres en général, sont beaucoup plus pauvres en alcalis que la majeure partie des plantes herbacées, et, parmi celles-ci, les familles très-riches en alcalis sont ordinairement plus pauvres en chaux. Ce fait dépend, sans aucun doute, de la faculté qu'ont les bases de se remplacer mutuellement dans le règne végétal, comme dans le règne minéral.

Quelques familles, notamment celle des Graminées et celle des Fougères, contiennent peu de chaux sans qu'elles soient chargées d'alcalis. Ces familles sont caractérisées par leur grande richesse en silice; et il arrive assez ordinairement que là où l'acide silicique est fort abondant, la proportion de chaux n'est pas très-considérable : c'est ce qui a lieu dans les Fougères, les Graminées, les Cypéracées, et encore, mais à un degré moindre, dans les Éricinées et dans les Personnées.

MAGNÉSIE.

La magnésie est généralement moins abondante que la chaux chez les végétaux provenant de terrains calcaires. La différence est surtout marquée pour la famille des Amentacées : ainsi il y a deux fois plus de magnésie, et par contre moins de chaux dans les peupliers qui ont crû sur un sol argilo-sableux; toutefois il est clair que la magnésie, la chaux, la potasse et la soude peuvent se remplacer réciproquement dans une certaine mesure.

Toutefois, dans les plantes de la même famille et provenant de terrains semblables, la proportion de magnésie ne présente pas de grandes variations. Les cendres qui en renferment le plus sont : les Caryophyllées, en moyenne 10 pour 100; les Légumineuses sous-frutescentes, 11,43; les Rosacées, 11,53; les Dipsacées, 10,39; les Personnées, 9,19; les Polygonées, 12,72. Au contraire, la famille des Crucifères n'a donné moyennement que 4 pour 100 de magnésie et celle des Crassulacées 3,40, celle des Borraginées 3,68, et celle des Graminées 3,42. Les Rosacées frutescentes sont très-riches en magnésie : elles ont fourni moyennement 14,57 de cette base; les Rosacées arborescentes ont donné 8,41, et les Amentacées, 9,72.

Il est à remarquer que généralement les plantes de la même famille qui renferment une grande quantité de chlore, sont moins riches que les autres en magnésie : tels sont les *Ficaria ranunculoides*, *Stellaria media*, *Trifolium pratense* (sur un sol calcaire), *Eryngium maritimum*, *Galium cruciata*, *Dipsacus sylvestris*, *Solanum tuberosum*, *Primula acaulis*, *Hyacinthus non scriptus*, *Luzula maxima*, dont les cendres renferment de 13 à 21 pour 100 de chlore, contiennent notablement moins de magnésie que les autres espèces des mêmes familles, qui sont bien plus pauvres en chlore. De même, l'ensemble des Crucifères est riche en chlore et pauvre en magnésie.

ALUMINE. — OXYDES DE FER ET DE MANGANÈSE.

L'alumine et les oxydes de fer et de manganèse ne semblent pas jouer un rôle aussi important que les autres principes minéraux dans la vie des plantes, et ne se trouvent ordinairement qu'en faible proportion. Il y en a habituellement de 2 à 4 pour 100; quelques plantes en contiennent de 6 à 8 pour 100 : telles sont deux Légumineuses sous-frutes-

centes, une Composée et une Orchidée. L'*Euphorbia helioscopia*, et le *Juncus conglomeratus* en ont donné 9 pour 100; le *Calluna vulgaris*, près de 13 pour 100. Au contraire, les Rosacées frutescentes et les Conifères contiennent une faible proportion de ces bases : de 0,77 à 1,60 pour 100. Les plantes paraissent contenir un peu plus d'alumine et d'oxyde de manganèse et de fer, quand elles ont végété sur des sols argilo-schisteux.

Nous donnons un premier tableau (voyez ci-contre le tableau A) qui fait connaître les proportions relatives des parties solubles et des parties insolubles que contiennent les cendres de chaque plante. Les premières sont ordinairement les moins abondantes; et, dans les plantes très-riches en chaux, comme les Amentacées, leur poids peut s'abaisser jusqu'à un dixième seulement de la masse totale; tandis que dans les familles très-riches en alcalis, la quantité des parties solubles peut s'élever jusqu'aux 6 dixièmes de l'ensemble. D'ailleurs, comme la végétation des terrains argileux est notablement plus riche en alcalis que celle des terrains calcaires, il est clair que les plantes cueillies sur les premiers doivent contenir dans leurs cendres plus de parties solubles que celles récoltées sur les seconds.

Il n'était pas sans intérêt de comparer les proportions d'oxygène contenues dans les bases minérales et dans les acides inorganiques (non compris l'acide carbonique). M. Liebig, adoptant une idée émise par Berzelius, a pensé qu'il doit exister des rapports constants entre ces quantités. Mais M. Liebig ajoutait que des acides et des bases organiques peuvent remplacer des acides et des bases de nature minérale, et réciproquement; la vérification de cette loi devient alors bien difficile. D'ailleurs, beaucoup de plantes, notamment les Graminées, renferment de la silice libre qui ne peut être dosée séparément dans l'analyse des cendres : en outre, le rapport entre les quantités d'oxygène des acides et des bases présente une certaine uniformité quand on compare des espèces de la même famille cueillies sur le même terrain; mais il offre de grandes variations d'une famille à l'autre, ou bien quand on met en parallèle des plantes provenant des terrains différents.

Les quantités d'oxygène inscrites sur ce tableau, dans la colonne des acides, se rapportent seulement aux acides sulfurique, phosphorique et silicique; dans la détermination de l'oxygène des bases, il n'a pas été tenu compte de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, qui, ne se trouvent qu'en faible quantité.

L'inspection des dernières colonnes du tableau montre que, dans les cendres des plantes provenant de sols calcaires, l'oxygène des bases se trouve habituellement en plus forte proportion que chez les végétaux cueillis sur des sols argileux (Crucifères, Résédacées, Légumineuses, Liliacées et Amentacées); et même, dans ces familles, si l'on excepte la dernière, l'oxygène des bases est au-dessous de l'oxygène des acides

Tableau A — (Suite)

| N° d'ordre | Désignation de la localité ou de la partie à voir visiter | Groupe ou classe de la localité | Nombre de feux | Nombre de phares | Nature et forme des feux | Nature optique de la lumière | Couleur | Durée | Secteurs | Portée | Hauteur | Observations | Latitude Nord | Longitude Ouest | Hauteur au-dessus du niveau de la mer | Observations | Nombre de jours de feux | Nombre de jours de brume | Nombre de jours de brume et de feux | Nombre de jours de brume et de feux | Nombre de jours de brume et de feux

Essai d'un tableau synoptique de la répartition des principes minéraux dans les principales familles de plantes croissant spontanément en France sur des sols non calcaires, par MM. Malaguti et Durocher.

Végétaux dicotylédones sous-frutescents et herbacés	Thalamiflores. Calice et corolle polypétales.	Renonculacées. Crucifères. Caryophyllées. Résédacées.	Richesse plus ou moins grande en potasse. Proportion de chaux un peu variable.	Moyennement riches en silice. Peu riches en silice.	Renonculacées. Riches en soude, peu riches en acide phosphorique. Crucifères. Riches en chlore et en acide sulfurique, plus riches en acide phosphorique. Caryophyllées. Assez riches en magnésie, riches en acide phosphorique. Résédacées. Très-riches en acide sulfurique.	
	Calyciflores	Légumineuses [illegible]	Peu riches en chaux	Assez riches en silice	Riches en potasse, en magnésie et en acide phosphorique.	
		Légumineuses [illegible]. Rosacées [illegible]. Ombellifères. Crassulacées.	Riches en bases terreuses	Riches en silice. Peu riches en silice.	Légumineuses. Rosacées. Ombellifères. Crassulacées. — Peu riches en acide phosphorique. Assez riches en acide phosphorique. Peu riches en acide phosphorique et en alcalis.	Riches en chaux. Assez riches en magnésie. Riches en chlore et en acide sulfurique. Très-riches en chaux.
		Rubiacées. Composées. Dipsacées.	Assez riches en chaux. Assez riches en potasse.	Riches en silice. Peu riches en silice.	Rubiacées. Assez riches en chlore. Composées. Assez riches en acide phosphorique. Dipsacées. Assez riches en soude et en magnésie.	
		Éricinées.	Peu riches en potasse et en chaux	Très-riches en silice.	Peu riches en chlore et en acide phosphorique, riches en soude et en acide sulfurique.	
	Corolliflores. Monopétales et Hypogynes.	Borraginées. Solanées. Personnées. Primulacées. Labiées.	Riches en potasse. Moyennement riches en potasse.	Assez riches en silice. Riches en silice.	Peu riches en chaux. Moyennement riches en chaux.	Borraginées. Peu riches en magnésie et en alumine. Solanées. Peu riches en soude. Primulacées. Riches en chlore. Personnées. Riches en magnésie. Labiées. Moyennement riches en acide phosphorique, en soude et en magnésie.
	Monochlamydées ou Apétales.	Polygonées. Euphorbiacées.	Assez riches en potasse et en acide sulfurique.	Peu riches en silice. Moyennement riches en silice.	Plus ou moins riches en chaux.	Polygonées. Riches en acide phosphorique. Euphorbiacées. Riches en acide sulfurique.
Végétaux monocotylédones herbacés.	Monocotylédones à périanthe pétaloïde et à tiges [illegible].	Orchidées. Liliacées.	Moyennement riches en chaux. Peu riches en chaux.	Assez riches en silice. Moyennement riches en silice.	Assez riches en acide phosphorique.	Orchidées. Moyennement riches en chlore, en soude et en magnésie. Liliacées. — Très-riches en potasse. — Riches en chlore.
	Monocotylédones à périanthe glumacé et à tige en forme de chaume.	Joncées. Cypéracées. Graminées.	Pauvres en chaux. Très-pauvres en chaux. Id.	Peu riches en silice. Riches en silice. Très-riches en silice.		Joncées. Cypéracées. Graminées. — Très-riches en chlore. Moyennement riches en chlore. Riches en chlore.
Végétaux acotylédones.	Herbacés.	Fougères.	Pauvres en chaux.	Très-riches en silice.	Moyennement riches en potasse, peu riches en chlore et en acide sulfurique.	
Végétaux dicotylédones arborescents.	Arbrisseaux.	Rosacées [illegible].	Riches en chaux et magnésie, moyennement riches en potasse.	Pauvres en silice.	Très-riches en acide phosphorique.	[illegible]. Pauvres en chlore.
	Arbres.	Rosacées arborescentes. Conifères. Amentacées (Salicinées et Cupulifères).	Très-riches en chaux, peu riches en soude.	Pauvres en silice. Très-pauvres en silice.	Peu riches en acide phosphorique. Riches en acide phosphorique.	Rosacées arborescentes. Très-pauvres en chlore, pauvres en acide sulfurique. Conifères. Pauvres en chlore. Amentacées. Extrêmement pauvres en chlore.

quand le sol est argileux, et au-dessus quand il est calcaire. Lorsqu'on ne considère que la végétation des sols argileux, on voit que, dans les Renonculacées, les Légumineuses frutescentes, les Rubiacées, les Borraginées, les Orchidées et les Liliacées, la quantité d'oxygène des acides tend à se rapprocher de celle des bases, avec de légères différences dans un sens ou dans l'autre ; qu'elle est notablement supérieure dans les Crucifères, les Résédacées, les Rosacées herbacées, les Composées, les Éricinées, les Personnées, les Labiées, les Euphorbiacées, les Joncées et les Cypéracées, et qu'elle est inférieure dans les Caryophyllées, les Crassulacées, les Ombellifères, les Dipsacées, les Polygonées, et dans toutes les plantes frutescentes et arborescentes. Ce dernier groupe n'offre aucune exception ; et même chez les arbres à fruits (Rosacées arborescentes), il y a six à huit fois plus d'oxygène dans les bases que dans les acides. Néanmoins, dans les familles que nous avons examinées, il y en a un plus grand nombre où l'oxygène des acides est en excès ; et, dans plusieurs d'entre elles, les cendres sont de nature acide, même en faisant abstraction de l'acide carbonique. D'un autre côté, on ne peut admettre, vu la nature de ces plantes, qu'il s'y trouve des alcalis organiques pour saturer l'excès d'acide ; mais on sait qu'il s'y trouve de la silice à l'état libre. En général, c'est aussi dans les familles où abonde la chaux que l'oxygène des bases l'emporte sur celui des acides minéraux, circonstance qui paraît dépendre du poids atomique du calcium, qui est presque deux fois plus faible que celui du potassium ; d'où il résulte que, pour un poids égal de chaux et de potasse, les quantités d'oxygène correspondantes se trouvent dans les rapports de 28 à 17 ou 1,65 à 1. De plus, l'excès d'oxygène des bases dans les plantes des terrains calcaires se trouve souvent augmenté dans une plus forte proportion. En effet, l'examen comparatif d'individus de la même espèce, provenant de sols argileux et de sols calcaires, prouve que, dans les premiers, l'excès des bases alcalines est ordinairement moindre que l'excès des bases terreuses dans les seconds ; ceux-ci doivent donc renfermer une proportion moindre d'acides minéraux. C'est ce qui a lieu, en effet, et, par suite, il doit s'y trouver une proportion plus grande d'acide carbonique ou d'acides organiques. Ainsi, la chaux exerce sur la végétation une influence particulière, non-seulement par la faculté qu'elle possède à un très haut degré de se substituer aux alcalis, mais encore en provoquant la formation des acides végétaux.

Un second tableau présente (voyez ci-contre le tableau B), sous une forme synoptique, les principaux traits relatifs à la distribution des principes minéraux dans les diverses familles de plantes indiquées dans le premier tableau, et qui sont les plus importantes parmi celles qui croissent sur le sol de la France. Dans ces rapprochements, MM. Malaguti et Durocher ont considéré spécialement la composition des végétaux provenant de terrains non calcaires ; car, dans les cendres des végétaux qui croissent au-dessus de formations calcaires, la chaux est toujours en grand excès, comme le prouvent ces analyses, et la prédominance de cette base masque

les relations qu'il est intéressant de connaître. Dans les sols argileux, les éléments solubles et susceptibles d'être absorbés par les spongioles des plantes offrent des proportions relatives beaucoup moins différentes que dans les terrains calcaires; par suite, les circonstances sont plus propres à faire ressortir la faculté que possède chaque groupe végétal de s'assimiler certains principes plutôt que d'autres. Il faut remarquer aussi que la séve qui circule à l'intérieur des plantes est beaucoup plus chargée de bicarbonate de chaux, lorsqu'elle a été fournie par un terrain calcaire; or, comme, dans l'incinération, les éléments de la séve dont sont gorgées les plantes viennent s'ajouter à ceux qui sont déjà fixés dans les organes, il en résulte une cause d'anomalie ou de perturbation d'autant plus puissante, que cette séve contient en plus grande abondance un principe particulier.

Nous signalerons, dans ce tableau synoptique, la richesse en acide phosphorique et en magnésie des Légumineuses sous-frutescentes; elle est d'autant plus remarquable que ces plantes habitent en général des terrains qu'on laisse en friche, en jachère ou pâture. Les Légumineuses herbacées sont plus pauvres en acide phosphorique et en magnésie, mais elles sont plus riches en chaux. On sait que les Ajoncs croissent spontanément sur les sols argilo-sableux, et qu'ils s'y multiplient concurremment avec les Bruyères, de manière à en expulser les autres plantes. On les emploie comme fourrage dans l'ouest de la France. Mais le Trèfle et les autres Légumineuses herbacées, qui forment les prairies artificielles, sont plus riches en chaux, et ont besoin, pour prospérer, d'un sol moins dépourvu de cette base que ne l'est en général le sol de la Bretagne; aussi est-il difficile de les cultiver avec succès, si l'on n'ajoute pas d'amendement calcaire. Le sainfoin, qui croît sur les sols calcaires, est très-riche en chaux.

De toutes les familles de végétaux examinées par MM. Malaguti et Durocher, les Rosacées frutescentes constituent celle qui est la plus riche en acide phosphorique et en magnésie; cette famille l'emporte, sous ce rapport, sur toutes les plantes herbacées, de même que sur les arbres et les autres arbrisseaux. Les cendres de cette famille renferment quatre à cinq fois plus d'acide phosphorique que celle des Rosacées arborescentes; elles sont aussi beaucoup plus riches en potasse et en magnésie; par contre, elles sont plus pauvres en chaux. La Vigne (*Vitis vinifera*), qui est un arbrisseau sarmenteux de la famille des Ampélidées, se rapproche des Rosacées frutescentes par sa richesse en acide phosphorique et en potasse.

Le *Robinia pseudo-acacia*, vulgairement nommé *Acacia*, bel arbre de la famille des Papilionacées, paraît intermédiaire, par sa composition, entre les Rosacées arborescentes et les Amentacées; mais il semble se rapprocher davantage de ces dernières par sa teneur en acide phosphorique, en silice, en bases alcalines et terreuses. Il est assez remarquable de trouver dans les Amentacées deux à trois fois plus d'acide phospho-

rique que dans les arbres à fruits. Ainsi, cet élément si nécessaire à la vie des plantes, est enlevé au sol en moindre quantité par les arbres à fruits de nos vergers que par ceux qui forment les forêts, et que l'on cultive aux bords des champs. Les Conifères paraissent plus riches en chlore, en silice et en alcalis que les Amentacées, mais un peu plus pauvres en acide phosphorique et en magnésie.

En résumé, les recherches si intéressantes de MM. Malaguti et Durocher démontrent que les principes minéraux, basiques ou acides, qui entrent dans l'organisation du tissu des plantes, se répartissent inégalement dans les divers groupes du règne végétal : les irrégularités provenant de circonstances accidentelles n'empêchent pas cependant d'arriver à des relations générales, dont quelques-unes paraissent susceptibles d'être utilisées dans l'agriculture; car en cherchant à activer le développement des plantes utiles, on doit tâcher de fournir au sol, non-seulement des matières azotées, mais encore les principes minéraux qui s'y trouvent en faible proportion, et surtout ceux dont ne peuvent se passer les végétaux que l'on cultive.

Ces savants ont en outre mis en évidence l'influence utile de la chaux, non-seulement en faisant voir dans quelles proportions elle peut se substituer aux alcalis, mais encore en montrant qu'elle provoque la formation des acides organiques; car, dans les plantes où abonde cette base, il y a une plus faible proportion d'acides minéraux, et par suite une plus grande quantité d'acides organiques. On constate que, malgré l'analogie de structure du tissu ligneux dans les diverses familles de plantes frutescentes et arborescentes, il existe cependant des différences notables dans les proportions des principes minéraux qu'elles renferment. Contrairement à ce qu'on aurait pu supposer d'après l'état subligneux de leur tige, on a reconnu que, par l'ensemble de leur composition, les Légumineuses sous-frutescentes et les Éricinées se rattachent aux plantes herbacées, et que dans les Bruyères, comme dans les Graminées et les Cypéracées, la consistance du tissu paraît liée à l'abondance de la silice, qui contraste avec la pauvreté en chaux. Il en est tout autrement des Rosacées frutescentes qui, par leur pauvreté en chlore et en silice, ainsi que par leur richesse en chaux, sont inséparables des arbres.

L'influence du sol sur la végétation se manifeste de la manière la plus évidente. Ainsi, quand les plantes croissent sur des terrains argileux, elles renferment en général plus d'acides sulfurique, phosphorique et sulfurique; plus de potasse, de magnésie, d'alumine, d'oxydes de fer et de manganèse. Lorsqu'elles végètent sur des sols calcaires, elles contiennent plus d'acides organiques, un peu plus de soude, et surtout elles se distinguent éminemment par la prédominance de la chaux qui y entre presque toujours pour plus d'un tiers, et quelquefois pour plus de la moitié du poids total de la cendre dans les plantes herbacées, et pour plus des deux tiers dans les arbres, si l'on fait abstraction de l'acide carbonique. La chaux joue donc, dans l'organisation de ces plantes, un rôle non moins impor-

tant que la soude chez certaines plantes marines ; elle donne à la composition de leurs cendres un caractère spécial.

Le mode de station des plantes paraît influer d'une manière sensible sur les proportions relatives des principes minéraux qu'elles s'assimilent : ainsi, en mettant de côté les Crucifères, qui constituent une famille riche en chlore, et dans laquelle il y a un certain nombre d'espèces propres aux rivages de la mer, l'abondance des chlorures se fait plus particulièrement remarquer chez les plantes qui croissent aux bords des champs, dans les haies ou les fossés, tandis que la présence d'une quantité variable d'acide phosphorique s'observe plus ordinairement chez les plantes qui se développent au milieu des moissons. D'ailleurs l'abondance de l'acide phosphorique n'est pas exclusivement propre à ces plantes, car on la constate chez les Amentacées, chez les Rosacées frutescentes, chez les Légumineuses sous-frutescentes, chez les Composées, etc., lors même que ces végétaux ont été cueillis aux bords des champs.

RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES DIVERS ORGANES DES PLANTES.

Perthuis constata, le premier, que le tronc des arbres contient moins de matières minérales que les branches, et ces dernières moins que les feuilles ; plus tard, Th. de Saussure reconnut, comme il a été dit plus haut, que l'écorce en recèle plus que le bois, et celui-ci moins que l'aubier. Ce savant vit, en outre, que les feuilles des arbres toujours verts fournissent beaucoup moins de cendres que celles des arbres qui se dépouillent en hiver, et que ces matériaux augmentent de quantité dans toutes les feuilles, depuis leur naissance jusqu'à l'époque de leur chute.

M. Garreau a démontré récemment que les matières minérales fixes sont, relativement à leurs quantités, très inégalement réparties, et subissent des oscillations remarquables dans les divers organes des végétaux : on voit, en effet, ces matières diminuer graduellement dans les axes, y compris ceux de l'embryon et du bourgeon naissant des plantes ligneuses, à mesure qu'ils s'accroissent et vieillissent, tandis qu'elles augmentent avec l'âge dans les axes des plantes herbacées, terrestres et aquatiques, tant qu'ils conservent leur caractère herbacé, ou, en d'autres termes, qu'ils ne s'obstruent pas à l'aide de dépôts organiques ou inconstants. Cette accumulation graduelle suit la même loi dans les feuilles, et ne rencontre d'exceptions que parmi celles qui persistent et s'obstruent de dépôts incrustants ou autres. Mais si l'accumulation graduelle des matières minérales ne souffre que peu d'exceptions dans les feuilles considérées comme organes distincts, il n'en est plus de même alors qu'elles s'unissent pour former des calices, des péricarpes charnus ou ligneux, des ovules, etc. ; leur rôle physiologique se modifie graduellement, et les matières minérales qu'elles recèlent décroissent, au lieu d'augmenter.

La table qui suit, dans laquelle les divers organes d'une même plante ont été pris à différentes époques de la végétation extra-ovarienne, suffira pour démontrer les variations de quantités des matières minérales qu'ils renferment. 100 parties de ces organes, exactement isolés et séchés à 100°, ont donné :

DÉSIGNATION DES ORGANES.	BLÉ BLAZÉ.	HARICOTS FLAGEOLETS.	MAÏS.	MOUTARDE NOIRE.	LAITUE CULTIVÉE.	PAVOT BLANC.
Graines ou fruits entiers....	1,90	3,40	1,50	5,00	7,00	8,10
Épisperme (1)	5,70	6,50	6,57	13,00	15,00	19,00
Périsperme ou cotylédons...	0,90	2,50	0,87	»	»	»
Embryon	7,00	6,50	7,80	»	»	»
Radicules	7,28	7,50	7,95	7,56	8,55	8,75
Tigelles.....	3,60	5,00	5,30	6,70	8,50	7,75
Tiges 25 jours avant la florais.	8,50	12,60	12,70	»	»	»
Tiges pendant la floraison...	6,20	10,75	9,40	»	»	13,40
Tiges après maturation.....	5,50	8,00	9,30	»	»	11,27
Feuilles après maturation...	12,00	17,75	18,50	»	»	»

(1) Dans la laitue, le blé et le maïs, le péricarpe a été incinéré avec l'épisperme.

Les fibrilles, les feuilles des plantes grasses, les plantes aquatiques submergées, tant cellulaires que vasculaires, contiennent généralement plus de matières minérales que les parties aériennes des plantes terrestres. Les observations ont été faites sur des fibrilles choisies sur des plantes adultes un peu avant la floraison. Voici les résultats obtenus sur 100 parties :

	DÉSIGNATION DES PLANTES.	FIBRILLES JEUNES.	FIBRILLES PLUS AGÉES.	OBSERVATIONS.
Aquatiques.	Hottonia palustris	23,00	27,00	L'incinération a toujours été facile et le produit riche en sesquioxyde de fer.
	Sium	20,00	23,00	
	Ranunculus aquatilis.....	21,08	26,02	
	Ranunculus sceleratus.....	20,00	23,00	
	Hippuris vulgaris.....	20,06	22,00	
	Œnanthe phellandrium.....	25,85	33,00	
Terrestres.	Helianthus tuberosus.....	15,90	12,70	
	Mercurialis annua.....	18,70	13,07	
	Ribes rubrum.....	11,14	6,04	

Ces exemples démontrent que les fibrilles des plantes aquatiques qui n'ont aucune tendance à se lignifier fixent graduellement, et en forte proportion, une partie des matières salines du milieu dans lequel elles végètent, tandis que celles des plantes terrestres semblent perdre, à mesure qu'elles se développent, une partie de celles qu'elles avaient acquises.

Le tableau suivant donne les résultats comparatifs qui ont été obtenus avec les feuilles des plantes herbacées terrestres et aquatiques :

Plantes herbacées terrestres.	Veronica arvensis	Feuilles des cinq premiers mérithalles	25,00
		— des cinq mérithalles moyens	22,00
		— des cinq derniers mérithalles	18,00
	Lysimachia vulgaris	Premier verticille	15,00
		Cinquième verticille	11,45
		Neuvième et dernier verticille	9,06
	Aristolochia clematitis	Trois premières feuilles de l'axe	9,65
		Trois dernières feuilles de l'axe	7,44
	Euphorbia palustris	Feuilles inférieures de l'axe	10,00
		— supérieures de l'axe	8,09
	Ranunculus sceleratus	— caulinaires inférieures	12,00
		— ramaires supérieures	11,00
Plantes herbacées aquatiques.	Hottonia palustris	Feuilles de la région moyenne de l'axe	30,00
		— de la partie supérieure de l'axe	12,00
	Potamogeton lucens	— de la région moyenne de l'axe	20,00
		— de la partie supérieure de l'axe	12,50
	Ranunculus aquatilis	— de la portion moyenne de l'axe	38,00
		— de la portion supérieure de l'axe	12,50
	Hippuris vulgaris	— de la portion moyenne de l'axe	16,50
		— de la partie supérieure de l'axe	11,50

Les résultats obtenus sur les feuilles des plantes grasses et des arbres toujours verts sont exposés dans le tableau suivant :

DÉSIGNATION DES ESPÈCES.		FEUILLES de la base de l'axe.	FEUILLES du sommet de l'axe.
Plantes grasses ou charnues.	Saxifraga longifolia	19,40	7,81
	Sempervivum tectorum	30,00	12,80
	Saxifraga crassifolia	4,73	4,73
	Aloe socotorina	14,50	6,72
	Epiphyllum Eckmannii	20,00	13,00
	Sedum telephium	21,05	18,66
Arbres ou arbrisseaux toujours verts	Laurus nobilis	2,24	2,90
	Rhododendrum ferrugineum	8,00	2,60
	Ilex aquifolium	7,72	3,70
	Nerium oleander	8,74	19,00

Ces chiffres démontrent que les feuilles des plantes grasses contiennent, comme celles des plantes aquatiques, de fortes proportions de matières minérales fixes, bien qu'elles n'exhalent que faiblement, et que ces matières s'y accumulent en quantité d'autant plus grande, qu'elles avancent plus en âge; ils tendent, en outre, à prouver que les feuilles de quelques arbres ou arbrisseaux toujours verts perdent avec l'âge, ou dissimulent, par les produits immédiats auxquels elles donnent naissance, une partie des éléments inorganiques qu'elles avaient acquis.

M. Garreau a reconnu qu'il existe une différence entre la composition des cendres de la graine privée de son épisperme et celle des autres parties de la plante monocarpienne, prise à sa maturité. On remarque, en effet, que tandis que les premières cendres ne recèlent que les éléments propres à constituer des phosphates de chaux, de potasse, de soude et de magnésie, les secondes contiennent des oxydes de fer, de manganèse, des carbonates de chaux et de magnésie, des sulfates, des chlorures, de la silice, qui en constituent la masse; les phosphates ont presque entièrement disparu au profit du jeune individu destiné à perpétuer l'espèce. Cette composition des cendres de la graine devait se retrouver dans les différentes parties de l'embryon prises isolément. C'est, en effet, ce qui a été constaté. Les axes naissants et les feuilles rudimentaires du bourgeon, dont le but final est le même que celui des graines, ont fourni les mêmes résultats. En un mot, tous les jeunes organes d'une même plante, albumen, cotylédons, axe embryonnaire, gemmule, radicule, bourgeon naissant, donnent à l'incinération les mêmes matières minérales fixes que la graine privée de son épiderme; et si d'autres substances inertes, telles que des chlorures, des sulfates, de la silice, des carbonates, etc., s'y trouvent en quantité minime, leur présence n'est pas constante, et par conséquent non indispensable. On peut donc les considérer comme accidentelles. La moelle très-jeune, l'ovule pris avant ou peu de temps après la fécondation, ainsi que la couche génératrice, qui contiennent une très-grande quantité d'eau, montrent ce mélange des matières minérales liées à l'organisation avec celles qui lui sont étrangères; ce fait s'explique par l'abondance du fluide aqueux chargé de matières minérales diverses, dont quelques-unes doivent rester étrangères à l'individu vivant, et que l'on retrouve plus tard si bien isolées dans la graine et son épisperme.

Les résultats analytiques qui suivent peuvent donner une idée de la distribution qualitative et quantitative des matières minérales des diverses parties d'une même graine avant et après la germination :

PHASEOLUS VULGARIS.	Cotylédons avant la germination.	Cotylédons après la germination.	Tigelle	Gemmule.	Radicules.	Épisperme avant la germination.	Épisperme après la germination.	Carpelles.
Potasse et soude	45,50	46,00	44,90	45,00	47,00	6,00	5,00	27,53
Chaux	5,85	6,00	6,00	5,50	6,00	45,50	45,00	21,58
Magnésie	9,00	10,00	9,00	9,00	9,00	4,00	3,50	0,36
Acide phosphorique	36,60	37,00	37,50	38,00	36,00	5,50	5,60	3,13
— carbonique	»	»	»	»	1,50	34,00	35,80	39,56
— sulfurique	»	»	»	»	»	1,40	1,50	1,42
Chlore	»	»	»	»	»	0,60	0,47	0,85
Silice	»	»	»	»	»	»	»	4,40
Oxyde de fer	traces	traces	traces	traces	traces	1,50	1,40	traces
Perte	1,05	1,00	2,60	2,50	0,50	1,50	1,73	1,17

Peu de temps après la germination, les radicules et les fibrilles puisent des matières minérales dans le milieu où elles végètent, et ces matières, dont la quantité s'élève quelquefois au tiers du poids de l'organe, diffèrent d'autant plus de celles qu'elles possédaient originairement, qu'on les examine à une époque plus éloignée de celle où elles ont pris naissance.

A mesure que les organes vieillissent, que la somme des matières minérales diminue ou augmente, ils s'appauvrissent toujours de leurs combinaisons phosphorées, et les carbonates alcalins, calcaires, magnésiens, les oxydes de fer et de manganèse, la silice, l'alumine, les chlorures et les sulfates, etc., résument, à la fin de leur existence, la presque totalité des éléments inorganiques qu'ils ont accumulés. Ainsi la chaux, qui ne se montre qu'en proportion relativement minime dans tous les organes qui viennent de naître, et toujours combinée avec l'acide phosphorique, constitue les deux cinquièmes des cendres des tiges herbacées, des tiges ligneuses, des feuilles, des frondes, des cryptogames aquatiques, etc.; et, si l'on réfléchit que la chaux, qui fait partie de ces cendres, existait en certaine proportion, unie à l'acide carbonique dans l'organe incinéré, on arrive à reconnaître que le carbonate calcaire constitue à lui seul la majeure partie des matériaux des cendres de la généralité des plantes ou de leurs organes qui ont parcouru le cercle de leur végétation. Ces observations conduisent à admettre que les matières minérales fixes contenues dans l'individu végétal qui vient de naître et qui s'accroît à l'abri du contact des agents extérieurs, sont d'une autre nature que celles de l'individu qui a parcouru les différentes phases de sa végétation : les premières sont liées à l'organisation; les deuxièmes ne font pas partie de l'individualité organique.

Les causes qui concourent à la répartition des matières minérales fixes dans les organes des plantes découlent :

1° Des propriétés chimiques de ces mêmes matières;

2° Des fonctions vitales (respiration, assimilation, sécrétion);

3° De l'action évaporante de l'air et de la chaleur.

On sait que ce n'est qu'en mettant les substances solides dans un état de dilution convenable que les parties perméables des végétaux peuvent les admettre, et que, malgré les conditions favorables sous lesquelles elles sont naturellement offertes aux parties les plus déliées des racines, elles ne sont pas absorbées dans les mêmes rapports que ceux qui existent dans l'eau du sol : l'acide carbonique est l'agent spécial qui peut dissoudre en petite quantité à la fois, mais d'une manière continue, les éléments minéraux dans lesquels les racines végètent. L'acide carbonique, les eaux pluviales, les engrais, les racines elles-mêmes le fournissent aux milieux dans lesquels les plantes végètent. Les carbonates de chaux et de magnésie, d'insolubles qu'ils étaient, passent à l'état de bicarbonates, et se dissolvent; le phosphate de chaux se dissout sous l'action du même acide, et le sesquioxyde de fer, au contact des matières

organiques en décomposition, se réduit en partie, passe à l'état de bicarbonate de protoxyde et se dissout comme les sels précédents. Ces matières pénètrent le tissu des racines avec l'eau qui les dilue ; mais cette sorte de filtration opère un premier départ qui a pour effet d'éliminer une partie des matières minérales dissoutes, de sorte qu'il se fait mécaniquement un dépôt de ces matières dans les principales voies d'absorption ; ce qui explique pourquoi les fibrilles sont de tous les organes des végétaux ceux qui, malgré leur existence éphémère, renferment les plus fortes proportions de substances minérales.

En même temps que le liquide pénètre les fibres du prosenchyme, ou circule dans les cellules, les carbonates de chaux, de magnésie et de fer abandonnent une partie de l'acide qui les retenait en dissolution et se déposent : aussi les trouve-t-on disséminés jusqu'au centre des axes ligneux les plus incrustés. D'ailleurs, ce qui semble prouver que l'élimination de l'excès d'acide carbonique d'une portion des bicarbonates au sein du végétal est due à un acte d'assimilation, c'est l'abondance des carbonates calcaires et magnésiens dans le tissu des plantes submergées, tant cryptogames que phanérogames, qui n'ont d'autre ressource pour s'assimiler du carbone que celle qui leur est offerte par les bicarbonates alcalins, terreux et ferriques que renferme l'eau dans laquelle ils végètent. En effet, les Corallines, les Ulves, les Charagnes, les Potamogétons, la Renoncule aquatique, etc., plantes complétement submergées, ne peuvent avoir acquis ces sels par l'évaporation ou la décomposition spontanée des carbonates terreux, puisqu'elles n'évaporent pas; c'est donc sous l'influence de la vie que ce départ et ces dépôts ont été opérés. Pendant que le liquide s'élève dans ces feuilles et parcourt le pétiole et les nervures, les bicarbonates non encore décomposés, ainsi que les autres sels solubles plus fixes, se déposent en proportions plus considérables que dans les autres parties aériennes du végétal, parce qu'aux causes qui viennent d'être signalées se joignent les effets de l'exhalation et de la transpiration aqueuses, qui s'opèrent sur de larges proportions, décroissent du pétiole aux nervures, et de ces dernières au parenchyme et aux nervilles qui leur sont intermédiaires. Si donc on retrouve dans ces organes les matières en rapport de quantité avec l'eau qu'ils ont évaporée, il faut admettre que l'évaporation et l'exhalation aqueuses dont ces parties sont le siége concourent à l'accumulation des éléments inorganiques qu'elles contiennent.

Les sulfates de potasse, de soude et de chaux, les chlorures et les carbonates alcalins, la silice, les azotates, etc., résistent plus à l'action des causes physiques et vitales que les précédentes, et bien qu'introduits avec elles, leur répartition doit être différente. En effet, c'est dans les tiges herbacées, dans les feuilles, les péricarpes minces, les écorces, les épidermes, et principalement dans le pétiole et les nervures des feuilles, organes qui tous sont le siége d'une évaporation constante, qu'on les retrouve en plus fortes proportions, et, le plus ordinairement, sous la forme de cristaux.

Quant aux phosphates terreux et alcalins qui, à eux seuls, constituent les éléments minéraux des cendres du végétal pris dans son essence la plus pure, c'est-à-dire dans la graine, leur répartition suit celle de la matière azotée vivante dont ils font partie, et si on les retrouve en petite proportion, unis aux matières minérales qui proviennent de l'incinération des axes ou des appendices des végétaux qui ont atteint le terme de leur végétation, c'est, d'une part, parce que ces parties ne sont pas entièrement privées de matières vivantes, et que, de l'autre, une portion de ces sels a dû nécessairement échapper à l'assimilation.

Les causes qui font varier les quantités de matières minérales fixes, dans le même organe pris à différents âges, sont faciles à comprendre. En effet, l'axe et l'appendice, pris dans la graine et le bourgeon, contiennent chacun des quantités déterminées et différentes de matières minérales fixes : celles du premier décroissent relativement à sa masse, parce qu'il s'obstrue de dépôts incrustants à mesure qu'il s'accroît et vieillit, qu'il cède ses combinaisons phosphorées au profit des graines, et que, enfin, il n'exhale et n'évapore que très-peu; et cette décroissance est d'autant plus marquée, que cet axe a plus de tendance à la lignification ou à former des produits immédiats ou incrustants. Aussi, quand cette tendance est nulle ou peu marquée, comme cela se remarque dans la plupart des plantes herbacées, aquatiques ou terrestres, les mêmes axes accumulent leurs matières minérales en suivant la même progression que les feuilles, mais cette progression est moins marquée.

La formation des dépôts incrustants ou alibiles, tels que le sucre, la gomme, la pectine, la fécule, l'inuline, les matières grasses, etc., sont les principales causes de la diminution des matières minérales dans certaines feuilles; et si, comme on peut le voir par les exemples consignés dans le tableau suivant, on élimine les matières alibiles emmagasinées dans les cotylédons ou le périsperme des graines, et qu'on soumette le tissu restant à l'incinération, on retrouve une somme de matières minérales fixes sensiblement égale à celle que fournissent leurs tissus naissants.

1° *Graines à cotylédons ou à périsperme huileux.*

GRAINES.	Eau.	Huile.	Matières organiques.	Matières minérales.	Matières minérales contenues dans 100 parties de matières organiques.
Brassica campestris (hiver).	6,00	40,00	50,00	4,00	7,607
Brassica campestris (print.)	8,00	37,00	51,00	4,00	7,272
Papaver somniferum.....	14,00	41,00	38,00	7,00	15,568
Myagrum sativum.....	14,00	31,00	51,00	4,00	7,272
Sinapis nigra.....	7,00	30,00	58,00	5,00	7,986
Linum usitatissimum....	9,00	37,00	50,00	4,00	7,407

2° *Graines à cotylédons ou à périsperme féculent.*

GRAINES.	Eau, amidon, sucre, dextrine, graisse, etc.	Matières organiques.	Matières minérales.	Matières minérales contenues dans 100 parties de matières organiques.
Faba equina	59,00	38,00	3,00	7,317
Faba vulgaris	61,00	36,00	3,00	7,691
Pisum sativum	64,00	33,00	3,00	8,333
Vicia sativa	63,40	34,00	2,60	7,146
Endosperme du froment	83,00	15,80	1,20	7,023
Endosperme du maïs	84,00	14,70	1,30	8,120

En dehors des causes principales qui concourent à la distribution des matières minérales dans les plantes, il en existe d'autres moins accessibles à nos moyens d'investigation : ce sont celles qui résultent des fonctions sécrétoires ou de la combinaison des principes immédiats élaborés par l'organe, qui s'unissent, soit pendant leur élaboration, soit postérieurement, aux matières minérales fixes avec lesquelles on les trouve combinés.

Ainsi les feuilles du *Saxifraga longifolia* se recouvrent, principalement sur leurs bords, de concrétions entièrement composées de carbonates de chaux et de magnésie. Cette matière est le produit d'une sécrétion opérée par l'épiderme, et plus spécialement par les glandes qui résultent de l'union de cellules filiformes qui bordent les feuilles de cette plante. Les concrétions calcaires des Corallines, des Charagnes, les matières siliceuses et calcaires si abondantes dans les épispermes des *Lithospermum*, les concrétions siliceuses des Bambous, le carbonate de chaux qui forme les noyaux des *Celtis*, etc., doivent être attribués à cette même fonction, et, suivant M. Garreau, il en est de même des combinaisons cristallisées ou raphides qui résultent de l'union des acides organiques, ou des matières qui en jouent le rôle, avec les bases alcalines ou terreuses.

TOURBE.

Le bois s'altère facilement lorsqu'on l'expose à l'influence simultanée de l'air et de l'humidité ; il se colore, se désagrége et transforme l'oxygène de l'air en acide carbonique. C'est dans ces conditions que se forment le *terreau* et la *tourbe*.

La tourbe est une matière brune ou noirâtre, spongieuse, légère, formée par l'accumulation des débris de plantes aquatiques dans les marais connus sous le nom de *tourbières*, sur la formation desquelles nous donnerons quelques détails.

La plupart des tourbières se trouvent dans des plaines basses, où les eaux n'ont qu'un écoulement difficile et forment une nappe d'une faible épaisseur : telles sont, dans les grandes vallées de la Somme, de la Seine, de la Loire, les tourbières qui se sont formées à la surface des plaines latérales.

Dans certaines contrées, ces plaines tourbeuses ont un niveau inférieur à celui des fleuves, dont elles sont isolées par des digues naturelles produites par les atterrissements. Dans les pays de montagnes, on remarque quelquefois de petits fonds marécageux, très-unis, souvent d'une végétation vivace et toujours verte, même pendant les temps de sécheresse : ce sont de petites tourbières, telles qu'on en rencontre fréquemment dans les Ardennes, dans les Vosges, etc.

Sur les côtes très-planes, telles que celles de la Hollande, du nord de la France, des Landes, etc., l'action de la mer forme des levées de sable et des galets derrière lesquels se trouvent des lagunes et des marécages d'eau douce. Ce phénomène est surtout très-prononcé en Hollande, où d'immenses tourbières se sont développées sur les plaines marécageuses ainsi séparées de la mer; ces plaines tourbeuses sont ce que l'on appelle, en Allemagne et en Angleterre, *moor* ou *moos*.

Cependant le phénomène du *tourbage* se produit aussi dans un grand nombre de cas, sur des pentes sensibles qui sont couvertes de plantes basses et serrées. Ces plantes forment un tissu spongieux, et lorsqu'elles sont dominées par des sources, elles retiennent constamment une lame d'eau qui favorise leur transformation en tourbe. Telles sont certaines pentes des montagnes de la France centrale, des Vosges, du Fichtelgebirge, etc. Toutefois la génération de la tourbe est loin d'être aussi active sur ces déclivités que dans les tourbières proprement dites, et la tourbe y est plus mélangée de parties terreuses.

D'après les observations de M. Élie de Beaumont, il se produit, dans les eaux stagnantes et peu profondes des tourbières, deux espèces de végétations; l'une, au fond, engendrée par les plantes aquatiques; l'autre, à la surface, déterminée par des végétaux terrestres qui ne tardent pas à se fixer sur la pellicule solide que forment les feuilles, les bois morts et surnageants, les poussières flottantes, etc. Les végétaux terrestres, une fois développés, forment un gazon superficiel, dont la solidité va toujours en croissant; il s'y implante des arbres, et, dans un grand nombre de cas, la surface est assez solide pour qu'on puisse la parcourir. Le sol tourbeux ainsi superposé à une lame d'eau se reconnaît ordinairement à son élasticité et au son qu'il rend lorsqu'on le traverse.

Pour apprécier le phénomène de l'accroissement des tourbières, il suffit de bien se rendre compte de leur structure intérieure. Le gazon superficiel forme une surface solide, élastique, au-dessous de laquelle se trouve l'eau remplie par les plantes ascendantes du fond et les racines descendantes du gazon; ces plantes et ces racines déterminent un feutrage spongieux. Du fond de l'eau se développent et montent les plantes aquatiques, qui augmentent l'épaisseur du feutrage, et dont la décomposi-

tion successive accroît incessamment l'épaisseur de la couche. Cette tourbe se stratifie à mesure qu'elle se produit, et exhausse le haut de la tourbière. L'eau, qui paraît le principe de l'action du tourbage, semble devoir sa propriété conservatrice à quelques faits analogues à ceux du tannage des peaux. Il faut, pour que cette action se produise, que l'eau soit presque complétement stagnante ; car lorsqu'il existe des sources au fond d'une tourbière, le développement et le tourbage des plantes est d'autant plus troublé, que le mouvement produit par la source est plus considérable.

Ces sources du fond ont en outre l'inconvénient d'établir dans la partie solide des tourbières des solutions de continuité qui en rendent le parcours très-dangereux.

Lorsque les tourbières sont placées de manière à être inondées, comme, par exemple, sur les parties latérales des cours d'eau, les inondations peuvent interrompre le phénomène du tourbage, et produire des alternances de tourbes avec des sables ou des limons argileux : c'est ce qui arrive dans la plupart des grandes tourbières.

La tourbe est d'apparence variable, suivant la nature des végétaux qui la composent. La plus ordinaire est celle qu'on appelle *tourbe mousseuse*, parce qu'elle est formée de végétaux rampants et entrelacés. La *tourbe feuilletée* est, en grande partie, composée de feuilles superposées, et contient les troncs et les branches des arbres qui ont produit ces feuilles. Les arbres qu'on y retrouve sont généralement couchés et aplatis ; mais dans beaucoup de cas les parties inférieures, brisées à une certaine hauteur, sont restées en place.

Ces espèces de gisements ont reçu le nom de *forêts sous-marines*, parce que les principaux exemples en ont été constatés sur les côtes de la mer et à un niveau inférieur à celui des eaux.

En 1811, près de Morlaix, de forts ouragans ayant déblayé la côte, sur une surface considérable, des sables superficiels qui la couvraient, on vit que le sol était composé d'une accumulation de matières végétales noires, dans lesquelles étaient enfouis un très-grand nombre d'arbres, tels que des chênes, des bouleaux, des insectes fossiles. Il existe de ces forêts sur les côtes de Normandie, à Sainte-Honorine et aux Vaches-Noires ; on en a constaté un grand nombre sur les côtes d'Angleterre, et l'on a pu y reconnaître les arbres précédents, dont les racines et les troncs étaient dans leur position normale, tandis que les tiges étaient toujours renversées : on a été conduit à attribuer ce renversement à l'action des ouragans, et leur situation actuellement inférieure au niveau de la mer, soit à l'affaissement progressif des sols limoneux et tourbeux par les surcharges de sables que la mer y apporte, soit à la rupture subite des digues qui isolaient autrefois de la mer ces forêts littorales.

Les forêts sous-marines sont des tourbières analogues à celles qui se produisent aujourd'hui derrière les levées littorales de la Hollande. C'est le même phénomène, modifié par l'action de la mer sur ses côtes. Sur beaucoup d'autres points du littoral de la France, nous trouvons aujourd'hui

des marais et des tourbières, là où autrefois on rencontrait des forêts.

Le phénomène des tourbières est d'ailleurs un phénomène général qui s'établit partout où les circonstances sont favorables à sa production. Il en existe dans les contrées intertropicales qui sont entièrement identiques avec celles des contrées tempérées, et c'est principalement sur leurs gazons superficiels que se développent les fougères arborescentes. A part la différence minéralogique des produits, ne peut-on pas assimiler les conditions de formation des couches de houille et de lignite à celles qui produisent les couches de tourbe? Cette hypothèse se présente naturellement à la pensée, car les tourbes peuvent, comme les houilles et les lignites, se stratifier horizontalement sur des surfaces considérables, en alternant avec les sables et les limons, qui, de leur côté, représentent les grès et les schistes de l'époque houillère.

Les contrées favorables à la production des plus vastes tourbières sont celles qui présentent les lignes horizontales les plus étendues, et dont le niveau peu élevé favorise l'intervention des eaux sous forme de couches minces et stagnantes.

Si le régime des eaux dans les tourbières était constant, il y aurait partout production d'une seule et même couche, plus ou moins épaisse, suivant l'intensité et l'ancienneté du phénomène; mais les inondations y ont intercalé des lits de sable et de limon qui ont singulièrement limité la production de la tourbe; car le gazon supérieur est indispensable à cette production, et chaque fois qu'il a été détruit par les sables, il a dû être très-lent à se reformer. Ces inondations ont en outre causé la destruction d'une épaisseur notable de tourbe, ainsi que plusieurs phénomènes naturels tendent à le prouver.

En effet, lorsqu'une tourbière vient à se surcharger d'eau, par suite de la plus grande activité des sources du fond ou par des infiltrations latérales, le gazon qui constitue la couverture se gonfle et prend une forme convexe; si la pression du fond augmente, ce bombement atteint bientôt sa dernière limite, il y a rupture, et les eaux entraînent, en s'écoulant, de grandes quantités de tourbe. Ces petites révolutions locales peuvent expliquer une partie des détails de structure que présentent aujourd'hui certaines tourbières.

Les conditions précédemment signalées comme nécessaires au développement de la tourbe suffisent pour diriger les recherches. C'est dans les plaines latérales des grandes vallées, isolées des eaux courantes par des digues alluviales, dans les bassins de réception et dans les embouchures des cours d'eau, que se trouvent habituellement les tourbières. Il en existe également sur les côtes maritimes, là où des plaines alluviales, faiblement inclinées, sont isolées de la mer par des levées littorales. La tourbe est d'ailleurs, de tous les combustibles fossiles, celui qui exige le moins de recherches; partout où elle existe, elle est connue de tous les cultivateurs, et il ne reste plus au géologue qu'à en étudier les détails de puissance, d'alternances, de structure et de composition. (M. A. Burat).

On trouve au milieu des tourbières, des substances de nature assez

variée. D'abord quelques substances minérales, notamment du phosphate de fer qui enveloppe les racines et les tiges que l'on rencontre dans la tourbe. On prétend y avoir observé également des pyrites et du sulfate de fer; mais, suivant A. Brongniart, la plupart des tourbes nommées pyriteuses sont de véritables lignites. On rencontre en outre dans les tourbières une grande quantité de coquilles d'eau douce, dont les animaux ont été décomposés en même temps que les matières végétales, ce qui est sans doute la cause de l'odeur désagréable que la tourbe exhale en brûlant. On y trouve aussi des débris de mammifères appartenant, en général, aux espèces qui vivent encore sur les lieux, et des troncs d'arbres portant l'empreinte de la hache qui les a abattus. (M. DELAFOSSE.)

Les analyses de cendres de tourbe connues jusqu'à présent présentent un caractère particulier, c'est l'absence presque complète d'alcalis. On a soumis cette question à une nouvelle étude, et comparé avec soin les cendres de tourbe, de mousses et de substances extraites de ces mousses durant leur décomposition.

Des cendres de tourbe ont présenté la composition suivante :

Potasse	1,9300
Soude	0,9910
Chaux	31,0793
Magnésie	2,1080
Oxyde de fer	15,0687
Alumine	33,9355
Acide phosphorique	4,4463
Acide sulfurique	6,8802
Chlorure de sodium	0,0586
Silice	3,5524
	100,0000

Diverses mousses (*Sphagnum commune* et *acutifolium*) soumises à l'incinération, ont donné 4 pour 100 de cendres contenant :

Potasse	8,016
Soude	1,838
Chlorure de sodium	19,921
Chaux	3,167
Magnésie	4,919
Oxyde de fer	6,346
Oxyde de manganèse	traces
Alumine	5,889
Acide phosphorique	1,060
Acide sulfurique	4,334
Silice	41,689
Perte	2,821
	100,000

On voit d'abord la grande différence qui existe entre les proportions des cendres de tourbe et de mousses. Le végétal, en effet, contient plus

de matières minérales que la tourbe à laquelle il donne naissance en s'altérant; cependant on aurait pu croire que, par la décomposition qui élimine beaucoup de substances organiques, la matière minérale doit se concentrer dans la tourbe. La nature des cendres est complétement changée, la quantité d'alcalis est diminuée, et les terres alcalines insolubles se sont accumulées dans la tourbe. On doit remarquer également que la silice est enlevée en grande partie.

Une mousse placée dans un pot de terre rempli d'eau distillée, à une température de 10° à 12°, ne tarde pas à entrer en décomposition. Au bout de quatorze mois, la mousse est décomposée et prend une coloration jaunâtre, sans que les fibres végétales soient détruites. Pendant la putréfaction il se dégage beaucoup d'acide carbonique; à la fin seulement la présence de l'acide sulfhydrique peut être constatée. La mousse décomposée et incinérée, après avoir été exprimée et lavée avec de l'eau distillée, donne une cendre qui renferme :

Potasse	2,3066
Soude	1,0990
Chlorure de sodium	0,3406
Chaux	26,0788
Magnésie	3,1609
Oxyde de fer	13,3999
Oxyde de manganèse	traces
Alumine	28,6897
Acide phosphorique	3,4110
Acide sulfurique	5,9879
Silice	14,9600
Perte	0,5656
	100,0000

Ces nombres démontrent la diminution des alcalis et de la silice pendant la putréfaction.

L'eau dans laquelle la mousse s'est décomposée abandonne, par l'évaporation, un résidu qui, soumis à la calcination, laisse des cendres de la composition suivante :

Potasse	23,1660
Soude	28,3050
Chlorure de sodium	19,4416
Chaux	1,9987
Magnésie	1,3366
Oxyde de fer	0,2411
Oxyde de manganèse	0,9344
Alumine	3,1660
Acide phosphorique	0,5440
Acide sulfurique	3,1660
Silice	7,5016
Perte	0,1990
	100,0000

Il résulte de cette analyse que les alcalis, une grande portion de la silice et presque tout le manganèse, sont passés en dissolution dans l'eau. Il est évident que la décomposition artificielle à laquelle donne lieu ces expériences n'est qu'un aperçu de ce qui se passe chez les végétaux exposés sans cesse à l'action si énergique des agents atmosphériques. Cependant on peut supposer que, l'acte de la végétation accompli, la mousse restitue au sol, dans la période de la décomposition, les alcalis et une grande partie de la silice qui servent à de nouvelles générations de végétaux; les mêmes substances passent donc d'une couche à l'autre, et servent indéfiniment à des formations successives de nouvelles tourbes.

(M. Vohl.)

Les tourbières les plus considérables de la France sont celles de la Somme, de Beauvais, d'Essonne, de Dieuze, etc. La Hollande, la Westphalie, l'Autriche, la Bavière, la Suisse, l'Écosse et la Russie sont très-riches en tourbes.

On exploite généralement la tourbe au printemps, en mottes carrées de la grosseur d'une brique qu'on laisse sécher pendant l'été sur les lieux mêmes de l'exploitation; elle éprouve alors un retrait de $\frac{3}{5}$ à $\frac{4}{5}$, et contient environ 30 pour 100 d'eau qu'on ne peut dégager qu'à une température assez élevée. Le poids du mètre cube de tourbe est compris ordinairement entre 250 et 400 kilogrammes.

La tourbe brûle lentement, avec une fumée piquante et désagréable, et sans produire une très-haute température. Elle est employée pour les usages domestiques, dans les pays dépourvus d'autres combustibles; elle peut servir à l'alimentation des foyers de chaudières à vapeur. En Bohême, il existe des hauts fourneaux qui sont chauffés avec un mélange de tourbe et de charbon de bois.

Il paraît que lorsque les tourbes ont été convenablement desséchées et qu'elles ne renferment que peu de cendres, 5 à 6 pour 100, elles peuvent être employées dans la plupart des opérations métallurgiques. Mais les tourbes contiennent, en général, des quantités de terre assez considérables; aussi on a fait beaucoup d'essais pour séparer de la tourbe les matières étrangères qui s'y trouvent et pour augmenter sa densité. Ainsi, à Montauger, près de Corbeil, M. Challeton a essayé le procédé suivant. La tourbe, extraite au louchet ou à la drague, est amenée à l'usine par des canaux ménagés dans la tourbière. Elle est élevée par une chaîne à godets, et introduite, avec une suffisante quantité d'eau, dans une grande cuve dans laquelle se meut un arbre vertical garni d'ailes horizontales armées de crochets très-nombreux; la tourbe est divisée, les parties organiques qui avaient conservé leurs formes sont déchirées, et le produit de cette action mécanique est une bouillie claire qu'une chaîne à godets élève constamment pour la verser dans un canal de planches situé au-dessus du sol. Ce canal la conduit dans des bassins dont le fond est formé par le sol recouvert de nattes; en quatre ou cinq heures la plus grande partie de l'eau renfermée dans la tourbe s'est écoulée. La couche

de tourbe de chaque bassin est alors divisée en briques qu'on laisse dessécher sur le sol, suivant la méthode ordinaire. La tourbe ainsi préparée ne contient que peu de terre, car celle-ci s'est déposée, par suite de sa plus grande densité, au fond des cuves à broyer, d'où elle est enlevée de temps en temps. Cette tourbe renferme encore 12 pour 100 d'eau.

La qualité de la tourbe étant très-variable, même dans chaque exploitation, et les quantités d'eau et de cendres qu'elle renferme l'étant également et dans des limites très-étendues, on ne peut rien dire de bien positif sur la quantité de chaleur que produit la tourbe par sa combustion. Le tableau suivant renferme les résultats des analyses faites par M. Regnault sur la composition des tourbes, et leur pouvoir calorifique calculé par Péclet, en supposant que la chaleur produite résultât uniquement de la combustion du carbone et de l'hydrogène en excès, et en admettant toujours 8080 pour le carbone et 34462 pour l'hydrogène.

ORIGINE.	COMPOSITION.				Hydrogène en excès.	Pouvoir calorifique.
	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Cendres.		
Tourbe de Vulcaire, près Abbeville.....	57,05	5,63	31,76	5,58	1,69	5191
Tourbe de Long, près Abbeville.....	58,09	5,93	31,37	4,61	2,04	5396
Tourbe du Champ du feu, près de Frannont.	57,79	6,11	30,97	5,33	2,30	5461

D'après ce tableau, la puissance calorifique moyenne de la tourbe étant de 5349, excède de beaucoup celle du bois, parce qu'elle renferme plus de carbone et plus d'hydrogène en excès; elle excède même la moitié de celle de la houille, qui est moyennement de 8000. Mais il faut remarquer que les essais ont été faits sur des tourbes complétement desséchées; tandis que les tourbes livrées à la consommation, étant seulement desséchées par une exposition à l'air, renferment de l'eau en proportion très notable. Cette circonstance ne permet alors d'estimer la puissance calorifique d'une tourbe qu'autant qu'on connaît la quantité d'eau qu'elle renferme et la quantité de cendres qu'elle produit.

En admettant que les tourbes, longtemps exposées à l'air, contiennent 30 pour 100 d'eau, et en prenant pour puissance calorifique la moyenne des analyses de M. Regnault, on trouverait, pour la puissance calorifique de ces tourbes, à peu près 3750.

Mais, comme la valeur réelle d'une tourbe dépend principalement de la quantité d'eau hygrométrique qu'elle renferme et de la quantité de

cendres qu'elle produit, on obtiendrait une estimation bien plus rapprochée de la valeur d'une tourbe, en admettant le nombre 5300 pour la puissance calorifique d'une tourbe sèche produisant 0,05 de cendres, et en déterminant, par expérience, les quantités d'eau hygrométrique et de cendres. (PÉCLET.)

La tourbe donne un charbon très-poreux qui brûle lentement, à cause des cendres qui s'accumulent à sa surface.

Le charbon de tourbe peut s'obtenir, comme celui de bois, par plusieurs procédés différents.

La carbonisation de la tourbe par le *procédé de carbonisation des forêts* présente beaucoup de difficultés : la masse de tourbe s'affaisse, et il se forme des crevasses par lesquelles l'air s'introduit dans le fourneau ; en outre, le charbon de tourbe s'enflammant très-facilement, il faut attendre le refroidissement presque complet de la meule avant de l'ouvrir ; enfin, par ce procédé, on obtient beaucoup de menu. Malgré ces inconvénients, la carbonisation en meules paraît être la seule usitée dans le Nord.

En conservant ce mode de carbonisation, on peut, au moyen d'enveloppes de maçonnerie, obvier à tous ces inconvénients. La tourbe est placée dans un cylindre de maçonnerie dont la surface est percée de nombreux ouvreaux distribués par rangées horizontales, et qu'on ouvre successivement en partant du haut ; le cylindre est fermé par un couvercle de tôle. Mais, quand on veut retirer le charbon, il faut encore attendre le refroidissement complet du fourneau.

On a proposé l'emploi d'un fourneau portatif pour la carbonisation de la tourbe. Cet appareil se compose d'un cylindre de tôle de $1^m,30$ de hauteur et de 1 mètre de diamètre, ouvert par les deux bouts, et qui se pose sur le sol. A sa partie supérieure, il est muni d'une rigole extérieure destinée à recevoir un second cylindre de même diamètre et de même hauteur ; ce dernier est fermé à sa partie supérieure. Au centre se trouve un tuyau de $0^m,12$, servant de cheminée, qui descend jusqu'au niveau du sol et s'élève au-dessus du second cylindre de 2 mètres environ ; à sa partie inférieure il porte quatre tuyaux horizontaux de $0^m,05$ de diamètre, qui se prolongent jusqu'à $0^m,10$ de la surface du cylindre, et qui sont percés au milieu de leur longueur en dessus d'un orifice de $0^m,03$ de diamètre. Enfin, sur le couvercle du cylindre supérieur se trouvent deux grandes ouvertures à fermeture hydraulique et des orifices qu'on peut fermer plus ou moins.

Pour se servir de cet appareil, on commence par poser sur le sol le grand tuyau qui repose sur les quatre petits tuyaux horizontaux. On met de la tourbe autour des orifices, de manière à faire écouler la fumée par le grand tuyau ; alors on place successivement les deux grands cylindres en remplissant la rigole de sable ou de terre, et l'on charge la tourbe par les deux grands orifices qui donnent en même temps accès à l'air extérieur. La combustion se règle par le registre de la cheminée ; à mesure

que le volume de la tourbe diminue, on en ajoute de nouvelle, et l'on arrête l'opération quand il ne se dégage plus de vapeur par la cheminée. L'opération dure dix-huit heures environ.

Pour refroidir le charbon formé, on enlève la cheminée qui dépasse le second cylindre, l'orifice est fermé par une plaque à fermeture hydraulique; le refroidissement dure cinq à six heures. Pendant l'opération les cylindres ne rougissent jamais; leur durée s'étend à plusieurs années.

Le charbon de tourbe renfermant toutes les cendres que contenait la tourbe qui l'a produit, et ces quantités étant très-inégales dans les différentes tourbes, la quantité de chaleur qu'il dégage par sa combustion est très-variable. On peut cependant regarder le charbon de tourbe comme devant produire une quantité de chaleur égale à celle qui serait produite par le charbon pur qu'il contient. Le charbon de tourbe d'Essonne, sur 100 parties donnant 18,2 de cendres, résultat moyen de plusieurs expériences, il en résulte que sa puissance calorifique est de 6610.

(PÉCLET.)

La tourbe, soumise à la distillation, donne un gaz qui brûle avec une très-faible lumière, et un liquide oléagineux qui, par sa cristallisation, produit un gaz sept à huit fois plus éclairant que le gaz de houille. Le mélange de ces deux gaz, brûlé dans les mêmes circonstances que celui de la houille, produit une lumière dont le pouvoir éclairant est compris entre 1,5 et 2,0, celui du gaz de houille étant 1. Ce mélange gazeux renferme de l'oxyde de carbone. (M. FOUCAULT.)

MM. Reece et Peigné Delacourt ont cherché à utiliser les produits que donne la tourbe à la distillation, tels que les goudrons, dont on peut extraire des carbures d'hydrogène liquides propres à l'éclairage, de la paraffine, de l'esprit de bois et du sulfate d'ammoniaque.

La tourbe distille déjà à 109°; elle produit peu d'hydrogène sulfuré. Les eaux de la distillation sont acides, et contiennent des acides acétique, butyrique, pyrogallique, et de la créosote. Le rendement en goudron varie de 6 à 9 pour 100.

M. Vohl emploie la méthode suivante pour le traitement des goudrons de tourbe.

Les goudrons sont recueillis et abandonnés, environ pendant sept heures, dans un récipient de tôle à double fond que traverse de la vapeur d'eau à 100°. Deux couches se forment alors, et, si la séparation tardait à se faire, on ajouterait du sel marin ou du sulfate de soude pour augmenter la densité de la couche inférieure qui contient les sels ammoniacaux; on décante avec soin pour que le goudron, qui doit être purifié par distillation, ne retienne point d'eau et n'exerce pas d'effet nuisible en se boursouflant.

Le goudron brut est distillé dans des chaudières de fonte surmontées d'un chapiteau plat et muni de larges tubes de dégagement; afin de faciliter la sortie des vapeurs, composées uniquement de carbures d'hy-

drogène, on recouvre le chapiteau de sable ou d'une matière conduisant mal la chaleur. Le point d'ébullition du goudron est loin d'être constant : il varie de dix en dix minutes, et ce n'est que vers 200° qu'il commence à être stationnaire. C'est aussi à ce moment qu'il se forme des huiles chargées de paraffine, lesquelles, au sortir des tubes de dégagement, se prennent en masse. On distille à siccité lorsqu'on veut recueillir de la créosote ; veut-on au contraire obtenir de l'asphalte, on interrompt l'opération au moment où le résidu a la consistance voulue ; mais, dans ce cas, le nettoiement des cornues présente plus de difficultés ; cependant des chaudières bien soignées durent de quatre à cinq ans.

L'appareil de condensation est de tôle ou de fonte, et chauffé à 30°. L'huile est séparée de l'eau et mélangée avec une lessive alcaline contenant 6 à 10 pour 100 d'alcali. Il se forme alors trois couches : la couche supérieure contient l'huile chargée d'une petite quantité d'ammoniaque, la couche moyenne les sels alcalins avec la créosote, et la dernière couche représente la lessive alcaline. On décante l'huile et on la mêle, dans un bassin doublé de plomb, avec 10 à 12 pour 100 d'acide sulfurique concentré : le mélange s'échauffe ; il se dégage de l'acide sulfureux, et il se dépose de la résine. Après une ou deux heures de repos, on sépare l'huile, on la lave à l'eau chaude, on y ajoute encore $\frac{1}{2}$ à 1 pour 100 de lessive alcaline pour enlever les dernières traces d'acide : l'huile ainsi préparée, quoique légèrement colorée, peut déjà servir à l'éclairage. C'est à ce moment aussi que la paraffine se dépose en cristaux, que l'on recueille à part. En général, cependant, cette huile est rectifiée dans un courant de vapeur d'eau et traitée par du sel marin pour enlever les dernières traces d'eau ; on obtient ainsi un carbure d'hydrogène, appelé *photogène*, qui sert à alimenter les lampes.

Pour séparer la paraffine de l'huile qui la souille, on opère avec un appareil dans lequel on fait le vide, et qui est appelé *appareil de succion*. La paraffine est ensuite lavée avec du photogène et traitée par un courant de vapeur d'eau qui lui enlève les dernières impuretés.

Les matières que retient l'eau de condensation ne sont pas sans intérêt. Pour extraire la créosote qui se trouve dissoute dans les lessives alcalines, on les mélange avec l'acide sulfurique en léger excès (on peut prendre celui qui a servi à la purification du photogène) ; on voit bientôt surnager la créosote. On doit la séparer de la couche du sulfate alcalin par décantation, et pendant que le mélange est encore chaud, sinon la cristallisation du sel, qui ne tarde pas d'avoir lieu, compromettrait le succès de l'opération. La créosote est ensuite distillée à feu nu. Il passe d'abord une huile légère qu'on utilise dans la fabrication du photogène, puis vient la créosote pure. Le produit noirâtre et poisseux qui reste dans la cornue est utilisé dans la conservation des bois et dans l'apprêt des toiles à voiles.

L'extraction de l'ammoniaque des eaux qui la contiennent n'est avantageuse que lorsque celles-ci en renferment plus de $\frac{1}{4}$ pour 100 ; dans le

cas contraire, ces eaux sont utilisées dans la préparation des engrais ; de même l'acide acétique n'est retiré des eaux de distillation que lorsqu'elles en contiennent plus de $\frac{3}{4}$ pour 100. Pour concentrer ces eaux, on ajoute du plâtre ou du sulfate de soude effleuri, et on les soumet à une distillation à l'aide de laquelle on obtient un vinaigre très-fort; ensuite on recueille l'ammoniaque, en distillant le résidu de cette première opération avec de la chaux.

Les résidus des cornues, contenant moins de 68 pour 100 de cendres et assez compactes pour ne pas se diviser au feu, servent de combustible ; ceux de la tourbe, qui renferment jusqu'à 95 pour 100 de carbone, sont employés au même usage. Quant à ceux qui se présentent sous la forme de charbon pulvérulent, jouissant à un haut degré de la propriété d'absorber l'ammoniaque, on s'en sert pour la préparation des engrais; à cet effet, on sature le charbon avec de l'ammoniaque et on le mélange avec les cendres de schiste, riches en sulfates et en phosphates.

CARACTÈRES CHIMIQUES DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX.

Il était d'un grand intérêt géologique et industriel de voir si les méthodes que nous avons indiquées pour l'analyse immédiate des tissus végétaux pourraient servir à distinguer les différents combustibles minéraux, et à rechercher si les substances qui les constituent présentent quelque analogie avec celles qui forment les tissus non altérés des plantes.

Nous allons donner l'analyse d'un travail entrepris récemment sur ce sujet. (FREMY.)

A côté des organes élémentaires non altérés que l'on rencontre en si grande quantité dans la tourbe fibreuse, on trouve, suivant l'altération de ce combustible, des proportions variables de ces composés bruns, neutres ou acides, que l'on désigne sous le nom général de *composés ulmiques :* la présence de ces corps établit du reste une distinction très-nette entre les tourbes et les tissus organiques non altérés.

L'examen des lignites offre plus d'intérêt. On peut faire rentrer toutes les variétés de lignites dans les deux espèces suivantes : 1° les lignites qui présentent encore l'organisation ligneuse constituent les *lignites xyloïdes*, ou *bois fossile;* 2° les lignites qui offrent souvent l'aspect et la compacité de la houille forment le *lignite compacte et parfait.*

Au point de vue des caractères chimiques, toutes les variétés de lignites rentrent dans les deux espèces précédentes.

Quoique le lignite xyloïde ait souvent la ténacité et l'apparence du bois ordinaire, on reconnaît que, dans ce combustible, le tissu ligneux a éprouvé une profonde modification : il se réduit en poudre fine par la trituration; soumis à l'action d'une dissolution étendue de potasse, il cède à l'alcali une quantité considérable d'acide ulmique.

Les deux réactions suivantes viennent établir une différence bien tranchée entre le bois ordinaire et le lignite xyloïde.

Lorsque l'acide azotique réagit à chaud sur le bois, il dissout une partie seulement des fibres et des rayons médullaires, et laisse la matière cellulosique très-pure, qui se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique concentré.

Dans les mêmes circonstances, le lignite xyloïde est attaqué avec une grande énergie et transformé complétement en une résine jaune, soluble dans les alcalis et dans un excès d'acide azotique.

Lorsqu'on soumet comparativement le bois et le lignite xyloïde à l'action des hypochlorites, on constate également entre ces deux substances des différences très-nettes.

Les hypochlorites exercent sur le bois une réaction qui peut être comparée à celle de l'acide azotique; ils dissolvent rapidement une partie des fibres et des rayons médullaires, et laissent la matière cellulosique à l'état de pureté.

Le lignite xyloïde est attaqué par les hypochlorites alcalins, se dissout presque entièrement dans ce réactif, et ne laisse que des traces impondérables de fibres et de rayons médullaires incolores.

Il résulte donc des faits qui précèdent que lorsque les tissus ligneux sont arrivés à cet état de modification qui constitue le lignite xyloïde, tout en conservant l'apparence du bois, ils ont éprouvé, dans leur substance, une modification profonde, et contiennent alors des principes immédiats nouveaux caractérisés par leur solubilité complète dans l'acide azotique et dans les hypochlorites.

Il était également intéressant de rechercher si le lignite compacte, qui ne présente plus la texture des tissus ligneux, qui est noir et brillant comme la houille, et qui offre souvent avec cette dernière substance des analogies qui mettent en défaut les ingénieurs les plus exercés, conserverait les caractères chimiques du lignite xyloïde ou s'il se rapprocherait des houilles.

Au point de vue géologique, cette étude comparée du lignite xyloïde, du lignite compacte et de la houille, offre aussi une grande importance. Si, en effet, il existait un rapport certain entre l'état d'altération des combustibles et l'âge des terrains qui les contiennent, on comprend quel serait l'intérêt, pour la géologie, de posséder un caractère chimique qui permît d'apprécier nettement le degré de modification du corps organique, et de déterminer l'âge d'un terrain d'après l'état d'altération du combustible minéral qui s'y trouve. Il a donc fallu chercher une série de réactifs qui, agissant différemment sur les combustibles minéraux, permettent d'ordonner la série de leurs variétés suivant leur degré d'altération et les caractères chimiques qu'ils peuvent ainsi présenter. Les réactifs qui remplissent ce but sont la potasse, les hypochlorites, l'acide sulfurique et l'acide azotique. Nous avons vu qu'il n'était pas possible de confondre les tissus ligneux avec le lignite xyloïde, ce dernier corps étant

soluble dans les hypochlorites et dans l'acide azotique. Le lignite compacte, ne présentant plus d'apparence d'organisation, ne peut être confondu qu'avec certaines variétés de houilles. Le mode de combustion, l'action des produits volatils sur le tournesol, et la couleur de la poussière, forment déjà, comme on le sait, des caractères distinctifs très-importants : les réactifs chimiques donnent à cet égard un plus grand degré de certitude. Lorsqu'on soumet, en effet, un lignite compacte à l'action de la potasse concentrée, on voit quelquefois la liqueur se colorer en brun et dissoudre une petite quantité d'acide ulmique ; mais ordinairement la liqueur alcaline ne réagit pas sur le combustible : ce qui établit immédiatement une distinction entre le lignite xyloïde et le lignite compacte.

Il a toujours été facile de reconnaître que les lignites qui résistent à l'action de la potasse sont ceux qui, par leur gisement, se rapprochent le plus des terrains houillers.

Les lignites compactes, noirs et brillants comme la houille, se dissolvent entièrement dans les hypochlorites alcalins, sont attaqués avec la plus grande rapidité par l'acide azotique, et produisent la résine jaune dont nous avons parlé en traitant du lignite xyloïde.

Les deux caractères qui viennent d'être indiqués ne permettent pas de confondre les lignites et les houilles. Ces derniers combustibles, en effet, ne se dissolvent pas dans les hypochlorites et ne sont attaqués que lentement par l'acide azotique.

En soumettant à l'action des hypochlorites presque toutes les houilles importantes appartenant à des étages différents, on a reconnu constamment que ces combustibles résistent à l'action du réactif chimique. Ce caractère présente une telle valeur, que lorsqu'on rencontre, par exception, une houille que les hypochlorites attaquent légèrement, il y a lieu d'examiner si le combustible qui offre cette propriété exceptionnelle est réellement de la houille, car on conçoit que dans le terrain houiller il puisse exister des matières végétales inégalement décomposées. La houille et l'anthracite qui résistent à l'action des dissolutions alcalines et à celle des hypochlorites se dissolvent d'une manière complète dans un mélange d'acide sulfurique monohydraté et d'acide azotique : la liqueur prend une coloration brune très-foncée, et tient en dissolution un composé ulmique que l'eau peut précipiter complétement. Le tissu ligneux, exposé pendant plusieurs jours à une température de 200°, éprouve des modifications successives, et donne naissance à des corps entièrement comparables à ceux que l'on trouve dans les lignites : les premiers sont solubles dans les alcalis, mais se dissolvent entièrement dans les hypochlorites, comme le lignite compacte.

Ces expériences conduisent nécessairement aux conséquences suivantes :

1° En traitant les combustibles minéraux par les réactifs que nous avons indiqués, on reconnaît qu'avec l'âge les caractères chimiques des

tissus s'effacent peu à peu, et la matière organique se rapproche d'autant plus du graphite qu'elle est prise dans des terrains plus anciens : il faut, toutefois, établir une différence pour les terrains qui ont été modifiés sous l'influence du métamorphisme. Nous avons vu, dans le premier volume, que M. Regnault était déjà arrivé à cette conclusion dans ses importantes recherches analytiques sur les combustibles minéraux.

2° Le premier degré d'altération du tissu ligneux, qui est représenté par la tourbe, est caractérisé par la présence de l'acide ulmique, et aussi par les fibres ligneuses ou les cellules des rayons médullaires que l'on peut purifier et extraire en quantité très-notable au moyen de l'acide azotique ou des hypochlorites.

3° Le second degré de modification correspond au bois fossile, au lignite xyloïde : il est en partie soluble dans les alcalis comme le corps précédent ; mais son altération est plus profonde, car il se dissout presque entièrement dans l'acide azotique et les hypochlorites.

4° Le troisième état d'altération est représenté par le lignite compacte ou parfait. Les réactifs manifestent déjà dans cette substance un passage de la matière organique à la houille : ainsi les dissolutions alcalines n'agissent pas en général sur le lignite parfait ; ce combustible est caractérisé par sa solubilité complète dans les hypochlorites et dans l'acide azotique.

5° Le quatrième degré de modification correspond à la houille, qui est insoluble dans les dissolutions alcalines et dans les hypochlorites.

6° Le cinquième état d'altération est l'anthracite, qui se rapproche évidemment du graphite, qui résiste aux réactifs pouvant modifier les combustibles précédents, et que l'acide azotique n'attaque qu'avec une extrême lenteur.

On voit donc que les réactions chimiques viennent confirmer ici la classification des combustibles minéraux admise par les géologues.

CONSERVATION DU BOIS.

La conservation du bois est une des questions les plus importantes de la chimie appliquée à l'industrie. Le bois contient une substance azotée qui, agissant comme un ferment, détermine sa décomposition.

Plusieurs causes concourent, du reste, à la destruction du bois ; nous citerons principalement l'influence alternative de l'air et de l'humidité, les piqûres des insectes, et certains Cryptogames qui croissent à la surface du bois et pénètrent souvent dans son intérieur. La matière azotée contenue dans le tissu ligneux sert à la fois de nourriture aux insectes et d'engrais aux champignons qui croissent sur le bois.

On sait depuis longtemps que les bois qui contiennent un principe résineux, tels que l'ébénier et le gaïac, ont toujours une grande durée; on a donc d'abord pensé à couvrir le bois de substances grasses ou résineuses qui les préservent du contact de l'air et de l'humidité. On a reconnu ensuite que les essences, la créosote, l'acide pyroligneux, le sulfate ou l'acétate de fer, le bichlorure de mercure, l'acide arsénieux, le sulfate de cuivre, peuvent être employés utilement pour conserver les bois.

Bréant, Bethel, Chauviteau et Knab, MM. Légé et Fleury-Pironnet, Mohl, et surtout M. Boucherie, se sont attachés à faire pénétrer les préservatifs dans les conduits capillaires du ligneux.

Les procédés de pénétration peuvent se diviser en trois groupes : 1° procédés par immersion; 2° procédés par pression en vase clos, employés uniquement pour le bois sec; 3° procédés fondés sur le déplacement de la séve, et ne pouvant s'appliquer qu'au bois vert ou en grume..

PROCÉDÉS PAR IMMERSION.

Les essais de pénétration du bois par immersion sont les premiers qui aient été tentés. En 1740, Fagot chercha à imbiber le bois d'alun ou de sulfate de fer, ou de divers autres sels, en le plongeant pendant plusieurs jours dans des dissolutions de ces corps. En 1756, Haler conseilla d'immerger dans l'huile végétale les bordages des bâtiments placés aux points de flottaison. En 1767, Jackson indiqua l'emploi d'une dissolution de chlorure de sodium à laquelle on devait ajouter des sulfates de fer et de magnésie, de l'alun, de la chaux et de la potasse. En 1779, Pallas proposa de minéraliser le bois en le plongeant dans une dissolution de sulfate de fer, et ensuite dans l'eau de chaux. En 1830, Kyan essaya, en Angleterre, de conserver des bois en les immergeant simplement dans une dissolution contenant 2 pour 100 de bichlorure de mercure. En France et en Allemagne, on a préparé, pendant ces dernières années, un assez grand nombre de traverses de chemins de fer au moyen d'un système d'immersion qui a été donné par Chauviteau et Knab, et qui consiste à tenir ces traverses plongées pendant quelques heures dans une dissolution de sulfate de cuivre, au titre de 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 et à la température de 70°. La préparation ainsi obtenue est tout à fait insuffisante pour assurer la conservation du sapin, du pin, et, en général, des bois d'essences légères qui renferment beaucoup d'aubier; mais elle paraît prolonger sensiblement la durée du chêne. Ce bois est alors entouré d'une enveloppe injectée très-mince, qui est imputrescible, inattaquable par les insectes, et qui retarde, par suite, l'altération des parties internes. Celles-ci ne sont, du reste, nullement imprégnées de liquide antiseptique, et elles conservent leurs germes propres de corruption, qui se développent d'autant plus facilement que la surface injectée est en partie enlevée, soit par les frottements ou les chocs, soit par le clouage.

L'altération commence aux points ainsi dénudés et se propage à l'intérieur.

Le baron Champy trouva aussi le moyen de conserver des pièces de bois en les trempant encore humides dans du suif à 200°. L'eau et les gaz renfermés dans le tissu végétal s'échappent; alors la condensation qui résulte du refroidissement produit un vide, et la pression atmosphérique force le suif à pénétrer dans le bois. M. Payen a répété cette expérience avec de la résine, contenant un peu d'essence, chauffée à 150°, et il a pu introduire dans le bois d'un jeune peuplier une quantité de résine telle, que son poids représentait les $\frac{3}{5}$ de celui du bois injecté.

PROCÉDÉS PAR PRESSION EN VASE CLOS.

En 1831, Bréant proposa d'introduire des dissolutions métalliques, des résines et des huiles dans l'intérieur des bois, au moyen d'une forte pression : c'est ainsi que des planches imprégnées d'*huile de lin siccative*, employées comme tablier d'un pont sur la Seine, ont résisté pendant dix années, tandis que des planches du même bois non préparé se sont complétement détériorées en un très-petit nombre d'années. Les moyens de pression employés par Bréant étaient assez énergiques pour faire pénétrer l'alliage fusible de d'Arcet jusque dans les parties centrales des morceaux de bois les plus épais.

L'appareil de Bréant se composait d'un cylindre de fonte A (*fig.* 135), d'une pompe foulante B, et d'un condenseur C; dans lequel on peut à

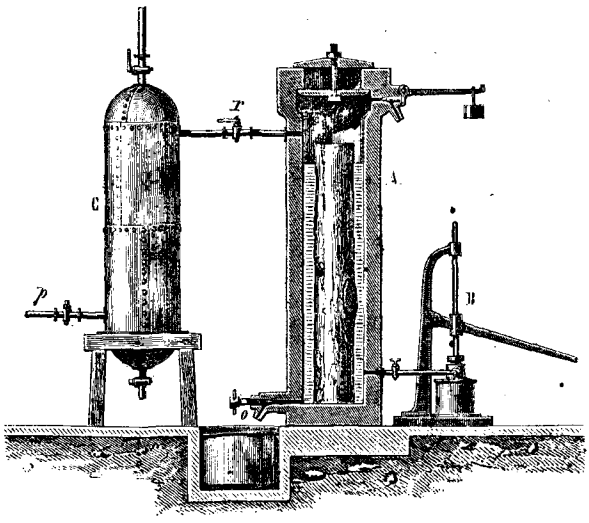


Fig. 135.

volonté faire arriver soit de la vapeur, soit de l'eau froide, à l'aide du tube *p*. On doit opérer de la manière suivante. L'obturateur étant

enlevé, on introduit la pièce de bois dans le cylindre A, et l'on fait arriver le liquide de manière qu'il n'atteigne pas tout à fait le sommet de la pièce de bois. Après avoir refermé le cylindre, on fait le vide en G, en introduisant alternativement de la vapeur et de l'eau froide; on ouvre le robinet *r* : l'air passe en partie du cylindre dans le condenseur, et l'on recommence cette opération jusqu'à ce que la pression dans le cylindre soit inférieure à $0^m,15$. On maintient cet état pendant quelques minutes, afin de laisser sortir les gaz du bois. On ferme ensuite le robinet *r*, et l'on introduit, au moyen de la pompe foulante B, du liquide dans le cylindre jusqu'à ce que la pression soit portée à 10 atmosphères. Cette pression est maintenue pendant un temps variable suivant la nature du bois et le liquide employé : six heures suffisent ordinairement. Après ce temps, on laisse rentrer l'air peu à peu, et l'on fait écouler le liquide par le robinet *o*.

En 1838, Bethel modifia le procédé Bréant : le liquide qu'il employait était de la créosote pure. L'appareil d'injection se compose d'un cylindre de forte tôle de fer, ayant à peu près 2 mètres de diamètre et de 9 à 18 mètres de longueur. Ce cylindre est terminé à ses extrémités par des calottes hémisphériques, dont l'une sert d'obturateur et peut être enlevée. Il est muni de manomètres, de soupapes de sûreté, de robinets à air et de robinets de vidange; il peut, de plus, être mis en communication, par des tubes convenablement disposés, avec une machine à vapeur d'une force de 10 à 15 chevaux, suivant les dimensions adoptées, ainsi qu'avec une pompe foulante, une pompe aspirante, et le réservoir contenant le liquide à injecter. Les diverses pompes de l'appareil sont mises en mouvement par la machine à vapeur. Dans l'intérieur du cylindre se trouvent des rails sur lesquels on peut faire rouler les chariots qui supportent les pièces à préparer; ceux-ci sont munis de cercles de fer, qui s'ajustent dans la coupe transversale du cylindre et qui maintiennent les pièces de bois. Pour faire le chargement, on amène les chariots devant l'ouverture du cylindre, au moyen d'un truc roulant sur un chemin de fer; puis on les fait passer de ce truc dans le cylindre, en se servant de deux rails mobiles. Lorsque le chargement est fini, on remet en place l'obturateur, et l'on fait entrer la vapeur dans l'appareil, afin d'en chasser l'air, auquel on donne issue par le robinet à air, placé en bas et au bout opposé du cylindre. Lorsque la vapeur sort à plein robinet, on ferme cette ouverture, puis on jette de l'eau froide sur le cylindre, ou bien on le met en communication avec un condenseur. La vapeur se condense peu à peu, et comme on fait agir de plus la pompe aspirante, on arrive à ne plus avoir dans l'intérieur du cylindre qu'une pression correspondant à une colonne de mercure de $0^m,13$ à $0^m,14$ de hauteur environ. Les gaz contenus dans le bois se dilatent et s'échappent en partie. On maintient cette faible pression pendant quelques minutes, puis on ouvre le robinet du tube qui met en communication le cylindre avec le réservoir. La créosote, poussée par la pression atmos-

phérique, entre alors dans le cylindre, qu'on achève de remplir, en y introduisant de nouvelles quantités de liquide, au moyen de la pompe foulante. La créosote commence à pénétrer dans les pores du bois, en suivant la direction des canaux séveux; mais bientôt elle entre avec plus de difficulté, à cause de la résistance qui est occasionnée par le frottement, et qui s'accroît avec la profondeur de la pénétration. Il devient alors nécessaire d'augmenter la pression, qu'on élève ordinairement jusqu'à 9 ou 10 atmosphères. Le temps pendant lequel on maintient cette pression varie suivant la nature du bois, des dimensions et le degré de pénétration qu'on désire obtenir. Il est, en moyenne, de cinq à six heures, lorsqu'on emploie de la créosote à la température ambiante. On peut, du reste, à chaque instant, connaître approximativement la quantité de liquide absorbée, en comparant le volume du liquide qui est sorti du réservoir avec le volume du cylindre et celui du bois qui compose le chargement. On arrête l'action de la pompe foulante, lorsque la quantité de liquide injectée a atteint la limite qui est jugée suffisante. Pour que les résultats obtenus soient uniformes et satisfaisants, il faut que le cylindre renferme des pièces de bois présentant à peu près la même résistance à la pénétration, et l'on a soin, en conséquence, de choisir pour un même chargement des pièces qui proviennent, autant que possible, des mêmes abatages, et qui aient des dimensions peu différentes, surtout en longueur. Pour terminer le travail, on laisse écouler le liquide, puis on retire successivement du cylindre chacun des chariots, et on l'amène sur le truc, qu'on fait rouler jusqu'au dépôt des bois préparés. L'ensemble de ces opérations se fait dans une période de six à sept heures.

Mohl a proposé d'introduire, dans les tissus du bois, de la vapeur qui, en se refroidissant, laisse un vide et détermine ainsi l'aspiration des liquides destinés à la préservation.

Depuis cinq ou six ans, on emploie en Prusse le chlorure de zinc pour la conservation du bois. La dissolution dont on se sert contient 3 pour 100 de chlorure de zinc.

MM. Légé et Fleury-Pironnet ont fait construire, en se fondant sur les mêmes principes que Bréant, un appareil qui diffère peu, dans ses dispositions principales, de celui de Bethel. Seulement, le cylindre ou récipient qui contient les pièces à injecter est de cuivre, ce qui permet d'employer le sulfate de cuivre comme agent antiseptique.

Cet appareil se compose d'un cylindre AA (*fig.* 136) de 12 mètres de longueur et de $1^m,60$ de diamètre. Ce cylindre est terminé à l'une de ses extrémités par un fond bombé, qui est fixé par des rivets. Il est muni, à l'autre extrémité, d'une calotte également bombée, qui est mobile autour d'une charnière, et qui peut le fermer de telle sorte que le joint soit parfaitement étanche. Le corps du cylindre est formé de douze tambours, réunis par des doubles rangs de rivets. Il peut, du reste, se démonter en deux parties, de manière à être transporté plus facilement. Les parois ont une épaisseur de 10 millimètres, et peuvent résister à une pression de plus

de 13 atmosphères. Cette pression intérieure se mesure, pendant l'opération, au moyen d'un manomètre. Un chariot B, destiné à supporter les pièces de bois qu'on doit soumettre à la préparation, est placé sur un truc, ou, si la disposition des voies l'exige, sur un système de deux trucs. Il peut être ainsi amené en face de l'ouverture du cylindre, sur les rails intérieurs duquel on le fait rouler. Une locomobile C, de la force de 10 à 12 chevaux, sert de générateur pour la vapeur qu'on doit faire pénétrer dans le cylindre par le tube *h*, et peut mettre en mouvement, soit la pompe à air, soit la pompe à injection. Un serpentin, placé dans des cuves de bois D, D, contenant une dissolution de sulfate de cuivre au titre de

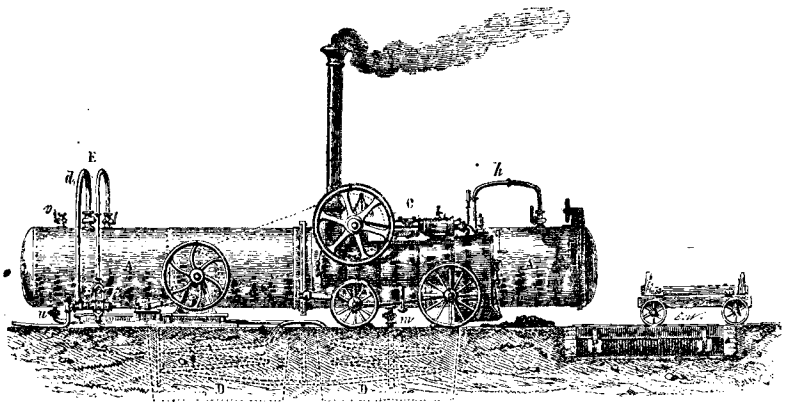


Fig. 136.

1,5 pour 100, reçoit le courant de vapeur, qui, après avoir traversé le cylindre, sert à élever la température de la dissolution. Une autre partie du système E, E, comprend : 1° une pompe à air, 2° un condenseur, 3° une pompe aspirante et foulante à double effet.

La pompe à air communique, par des clapets d'aspiration, avec la partie supérieure du condenseur, à laquelle aboutit également un autre tube *dd*, qui donne issue à la vapeur contenue dans le récipient, ainsi qu'à la petite quantité d'air ou de gaz qui peut s'y trouver. Les gaz et la vapeur arrivent dans le condenseur, dès que la pompe est mise en action et qu'elle commence à y faire le vide. La vapeur est ramenée à l'état liquide ; et quant aux gaz non réduits, ils passent dans le corps de pompe, ainsi que le trop-plein du condenseur, et sont ensuite refoulés par le mouvement de retour du piston dans une bâche de fonte. Celle-ci est placée au-dessus de la pompe et communique avec elle au moyen de clapets d'expulsion. La bâche est, du reste, remplie jusqu'au niveau d'un tuyau de trop-plein, d'une certaine quantité d'eau qui intercepte la communication des organes de la pompe avec l'air extérieur. Le condenseur est alimenté par un réservoir avec lequel il communique à

l'aide d'un tube muni d'un robinet, dont la poignée se meut sur un cercle gradué, et dont on règle l'ouverture d'une manière convenable. Le vide produit par l'action de la pompe détermine l'aspiration de l'air du réservoir et son injection dans le condenseur, au moment même où y arrive la vapeur du cylindre. On peut aussi faire arriver des jets d'eau froide au moyen d'une pompe.

La pompe à double effet est percée, à chacune de ses extrémités, de deux ouvertures munies, l'une d'un clapet d'aspiration, l'autre d'un clapet de refoulement. Les ouvertures d'aspiration peuvent être mises en communication au moyen de robinets, soit avec les cuves, soit avec un réservoir d'eau pure. Les ouvertures de refoulement communiquent, au moyen de robinets, avec le cylindre, avec la chaudière du moteur ou avec le condenseur.

Lorsqu'on commence à remplir le cylindre, on met les deux ouvertures d'aspiration en communication avec les cuves DD à l'aide du robinet *m*, et les deux ouvertures de refoulement avec le cylindre. La pompe fonctionne alors comme pompe d'injection à double effet. Mais à la fin de l'opération, pour achever lentement et sans secousses le remplissage du récipient et la compression du liquide, on ne laisse plus communiquer avec les cuves qu'une des ouvertures d'aspiration, celle qui est la tête du corps de pompe. L'ouverture de refoulement correspondante est de même mise seule en communication avec le cylindre; à partir de ce moment, le remplissage ne se fait plus en réalité qu'au moyen d'une pompe à simple effet. La seconde ouverture d'aspiration peut alors communiquer avec le réservoir, et, par suite, l'ouverture de refoulement correspondante sert à amener l'eau dans la chaudière du moteur, dans le condenseur, dans les cuves, enfin sur tout autre point où elle peut être utile. Cette disposition présente plusieurs avantages : elle dispense de l'emploi d'une seconde pompe d'injection, de faible dimension, pour achever la compression dans le cylindre; elle permet de ne pas avoir une troisième pompe pour l'eau pure; et enfin elle contribue à maintenir la régularité du mouvement de l'appareil.

Le temps nécessaire pour une opération n'atteint pas trois heures pour le hêtre et le pin; il faut cinq à six heures pour les pièces de chêne. L'opération étant terminée, on ouvre le robinet de vidange *m*, on fait écouler le liquide dans les cuves D, D, après avoir ouvert le robinet à air *r*, et l'on retire le bois, qu'on laisse sécher sous des hangars. A l'aide de cet appareil, on peut préparer journellement 1600 traverses de chemin de fer ou 600 poteaux télégraphiques.

PROCÉDÉS FONDÉS SUR LE DÉPLACEMENT DE LA SÉVE.

M. Boucherie s'est servi d'abord, pour la conservation des bois, de différentes dissolutions salines qu'il introduisait dans les vaisseaux séveux au moyen de la force d'ascension qui déterminait la séve à parcourir les

tissus ligneux depuis la racine des arbres jusqu'à leur sommité garnie de feuilles.

On plonge l'arbre coupé dans une cuve contenant le liquide à absorber. Pour que l'absorption ait lieu, il n'est pas nécessaire que l'arbre soit debout; l'expérience réussit avec un arbre couché (*fig.* 137), pourvu

Fig. 137.

qu'il soit en contact avec le liquide, et même en pratiquant à la base de l'arbre tenant encore par ses racines un trait de scie circulaire, et en l'en-

Fig. 138.

tourant d'une espèce de bassin qui contient le liquide : celui-ci ne tarde pas à être complétement absorbé et à pénétrer tous les tissus. Un second procédé consiste à percer, à la tarière, des cavités au pied d'un arbre (*fig.* 138)

encore planté dans le sol; le liquide conservateur s'introduit dans ces trous, et son ascension, dans ce cas, est complète et rapide.

On peut, pour cette opération, supprimer toutes les branches et les feuilles latérales de l'arbre, pourvu qu'on réserve à son sommet une touffe de feuilles qui détermine l'ascension.

En 1841, M. Boucherie a imaginé un autre mode fondé sur le déplacement et l'expulsion de la séve au moyen de la pression et de la filtration du liquide à injecter. On opère de la manière suivante. Les pièces de bois, après avoir reçu à chaque extrémité un coup de scie pour en rafraîchir les surfaces, sont étendues parallèlement sous une légère inclinaison (*fig.* 139). On applique sur la section du gros bout, qui sera la

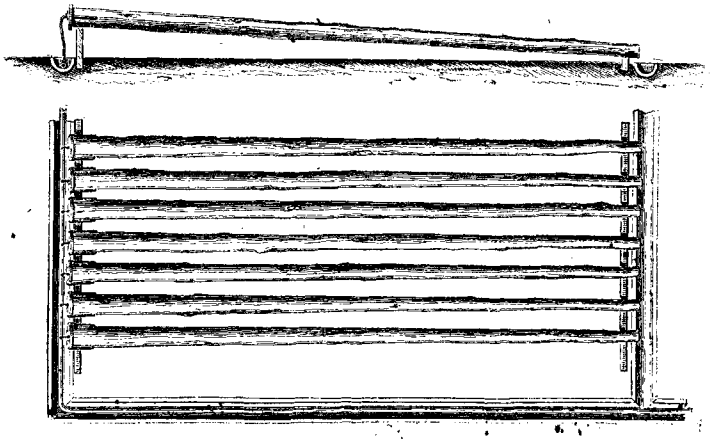


Fig. 139.

surface de pénétration, un plateau de cœur de chêne, après toutefois avoir placé, sur le pourtour de la surface, une corde sèche d'étoupe de chanvre; on serre fortement le plateau contre l'arbre et on l'y maintient à l'aide de crochets de fer. On ménage ainsi un espace vide de quelques millimètres, qui sert à loger le liquide antiseptique qu'on veut mettre en présence de la section tout entière du bois. Le plateau est percé de part en part d'une ouverture circulaire dans laquelle on introduit de force l'extrémité d'un ajutage de bois dur, ou *robignole* (*fig.* 140), qui transmet le liquide qu'il reçoit d'un réservoir placé à 8 ou 10 mètres de hauteur (*fig.* 141). Lorsqu'on ouvre le robinet de ce réservoir, la pesanteur du liquide pousse bientôt devant lui l'eau de végétation et les principes azotés qu'elle contient. Cette eau s'écoule par l'un des bouts du tronc de l'arbre et est remplacée par le liquide conservateur. L'opération est terminée quand il ne sort plus du tronc que de la solution saline à la place de la séve.

Fig. 140.

Les liquides employés varient avec les résultats qu'on veut obtenir. S'il s'agit de préserver les bois de la carie sèche ou humide, d'augmenter leur dureté et d'assurer leur conservation, M. Boucherie propose d'employer le pyrolignite de fer, ou mieux le sulfate de cuivre; les chlorures terreux sont employés surtout pour conserver aux bois leur souplesse.

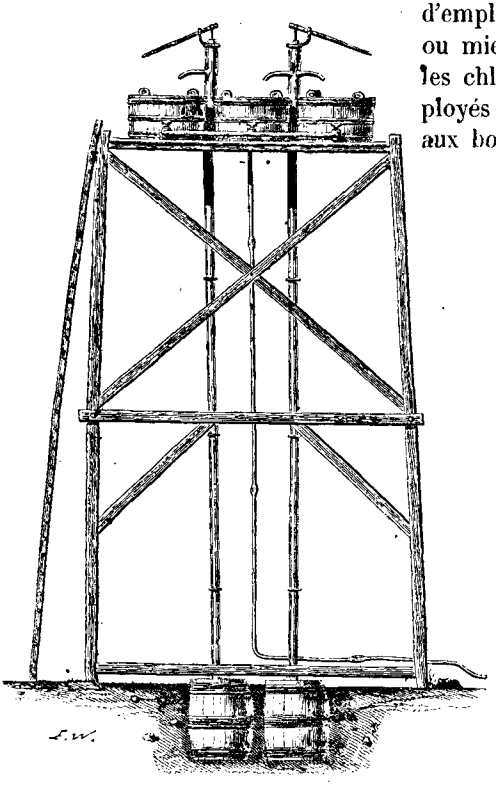


Fig. 141.

L'introduction des substances salines dans l'intérieur des bois présente le grand avantage de les préserver du *voilage*, des retraits, et les rend en quelque sorte incombustibles.

Le déplacement de la séve par les dissolutions salines est très prompt. Ainsi un peuplier de 40 centimètres à sa base a absorbé en six jours 3 hectolitres de pyrolignite de fer; un platane de 30 centimètres a absorbé 2 hectolitres de chlorure de calcium en sept jours. En 1843, il a été constaté dans la forêt de Compiègne, par des agents forestiers, que d'un hêtre, cubant 294 mètres, il a été déplacé, en vingt-quatre heures, 3060 litres de séve pure, qui ont été remplacés par 3210 litres de pyrolignite. Cette expérience intéressante permet d'établir le rapport qui existe entre la partie solide du bois et les fluides qui circulent dans les canaux séveux.

M. Boucherie a pensé que l'ébénisterie pourrait aussi profiter de ses procédés, en introduisant dans les pores du bois des substances pouvant donner naissance à des matières colorantes par leur décomposition mutuelle. C'est ainsi qu'avec un sel de fer et de la matière tannante, du cyanoferrure de potassium, de l'acétate de plomb, du chromate de potasse, etc., MM. Renard et Perrin ont produit, dans le bois, des veinages noirs, gris, bleus, jaunes, bruns, verts, et d'autres teintes qu'on peut varier à l'infini.

L'expérience a déjà prononcé sur la valeur des procédés de M. Boucherie appliqués à la conservation des bois. Ainsi des traverses de bois

destinées à la construction des chemins de fer ont été enfoncées dans la terre, après avoir été préparées par la méthode Boucherie : après plusieurs années, on les a retrouvées dans un état de parfaite conservation, tandis que des traverses du même bois, non préparées et placées dans les mêmes circonstances, étaient entièrement décomposées.

Plusieurs chimistes ont proposé d'introduire dans le bois des matières colorantes ou conservatrices par un procédé très simple, qui consiste à couper le tronc d'un arbre à sa base et à la naissance des branches ; à mettre l'une des extrémités en communication, à l'aide de tissus imperméables, avec un réservoir contenant le liquide à absorber; à l'autre extrémité, est adapté un appareil dans lequel on fait un vide partiel en dilatant l'air au moyen d'une petite quantité d'alcool que l'on enflamme dans un cylindre. Le liquide traverse l'arbre dans le sens seulement de sa longueur, et en chassant devant lui la séve.

Le bois, exposé aux vapeurs ammoniacales humides, acquiert une couleur plus foncée. Cette propriété peut, d'après l'observation de M. Melsens, servir à donner un caractère de vétusté aux meubles et aux sculptures d'une date récente.

COMPOSÉS ULMIQUES.

Braconnot reconnut, le premier, qu'en traitant le bois par la potasse, il se formait un acide noir comparable à l'humus, auquel il donna le nom d'*acide ulmique*. M. Chevreul constata, de son côté, que, sous l'influence de l'alcali, l'oxygène de l'air est absorbé rapidement. Certains arbres, et principalement les ormes, laissent écouler un liquide brun qui, d'après les observations de Vauquelin et de Klaproth, serait un ulmate de potasse et d'ammoniaque. L'action de la potasse sur le bois a été examinée par M. Péligot. Il résulte des observations de ce chimiste que lorsqu'on chauffe à 300° environ un mélange de sciure de bois et de potasse, il se dégage de l'eau, de l'hydrogène, des produits huileux, de l'esprit de bois; il se forme, en outre, du carbonate, de l'oxalate, du formiate et de l'ulmate de potasse.

L'acide ulmique ainsi obtenu peut être jaune, lorsque la température à laquelle la réaction s'est opérée n'est pas trop élevée; il est noir lorsqu'on a chauffé le mélange sans précaution. Le dernier terme de la décomposition du ligneux par la potasse serait le charbon; et même si la température était suffisamment élevée, l'hydrate de potasse, agissant comme oxydant, déterminerait la combustion du charbon : il se dégagerait alors de l'hydrogène.

L'acide jaune a été appelé *acide lignhumique;* l'acide noir, désigné sous le nom d'*acide lignulmique*, forme, avec les bases, des sels qui sont représentés d'une manière générale par la formule $MO,C^{54}H^{28}O^{6}$.

L'acide lignulmique est brun, presque noir ; il est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Il est soluble dans l'alcool. Il forme, avec les alcalis, des sels colorés en brun foncé qui sont incristallisables. Les autres lignulmates sont insolubles et peuvent être obtenus par double décomposition.

M. Malaguti a obtenu un acide noir cristallisé, en chauffant au bain-marie, pendant plusieurs heures, une dissolution de sucre contenant une petite quantité d'acide azotique.

M. Mulder a publié sur les acides noirs un travail dont nous allons faire connaître les principaux résultats :

Quand on fait chauffer à 80° environ une liqueur formée de 22 parties de sucre, 40 parties d'eau et une partie d'acide sulfurique, il se forme bientôt un dépôt brun que M. Mulder considère comme un *ulmate d'ulmine*. Ce corps, traité par de la potasse, donne de l'ulmate de potasse et laisse un dépôt d'ulmine qui a pour composition : $C^{40}H^{16}O^{14}$. L'ulmate de potasse, traité par de l'acide chlorhydrique, donne un précipité brun floconneux d'acide ulmique qui, desséché à 195°, a pour composition : $C^{40}H^{14}O^{12}$.

Lorsqu'on chauffe le mélange d'eau, de sucre et d'acide sulfurique dans le vide, au lieu d'opérer sous la pression atmosphérique, il se forme un composé nouveau auquel M. Mulder donne le nom d'*humate d'humine*. En faisant agir sur ce corps de la potasse étendue, il isole une substance neutre, l'*humine*, qui a pour formule : $C^{40}H^{15}O^{15}$. L'humine dérive évidemment de l'ulmine, par oxydation : 1 équivalent d'hydrogène de l'ulmine a été enlevé et se trouve remplacé dans l'humine par 1 équivalent d'oxygène.

L'acide humique anhydre a pour formule : $C^{40}H^{12}O^{12}$.

Sous l'influence d'un excès d'acide, les corps précédents se changent en un composé noir, insoluble dans les alcalis, qui a pour formule : $C^{34}H^{13}O^{9}$.

Les composés dont nous venons de parler, traités par un courant de chlore en présence de l'eau, donnent naissance à un acide chloré qui est représenté par la formule $C^{32}H^{12}ClO^{16},HO$, que M. Mulder a nommé *acide chlorohumique*.

L'humate d'ammoniaque, traité par le chlore, donne un composé plus chloré qui est représenté par la formule : $C^{32}H^{14}Cl^{2}O^{18}$.

D'après M. Mulder, les acides noirs qui existent dans la tourbe, dans la mousse pourrie, dans les terres arables, sont identiques avec les acides humiques et ulmiques, qui se trouvent, dans ce cas, combinés avec des quantités variables d'ammoniaque.

M. Mulder a retiré du terreau deux acides particuliers, les *acides crénique* ($C^{24}H^{12}O^{16}$) et *apocrénique* ($C^{48}H^{12}O^{24}$), découverts par Berzelius dans les eaux de Porla, en Suède, et dans les dépôts ocreux qui fournissent les eaux ferrugineuses.

Le tabac qui a éprouvé une fermentation de dix-huit mois, comme le

tabac à priser, contient une quantité considérable d'un acide noir qui n'a pas encore été suffisamment étudié, mais qui se rapproche beaucoup par ses propriétés des acides humique et ulmique.

On voit donc, en résumé, que les corps noirs résultent de la décomposition des corps neutres sous l'influence des acides, des alcalis, ou par l'action de l'air ou de la chaleur. Ces corps peuvent être neutres ou acides; ils contiennent souvent l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions qui constituent l'eau. Ceux qui s'unissent aux bases doivent être considérés comme des acides très-faibles qui forment toujours avec des bases alcalines des sels colorés et incristallisables; ces acides, par leurs propriétés générales, présentent une certaine analogie avec les résines.

En faisant réagir de l'ammoniaque sur du glucose, soit à 100° et à la pression ordinaire, soit dans des tubes fermés et à des températures diverses, M. P. Thenard a obtenu des matières brunes, solubles dans l'eau, dans les dissolutions alcalines, et qui contiennent au moins 10 pour 100 d'azote.

La dextrine, la gomme, l'amidon, le coton, traités par l'ammoniaque, ont fourni à M. Schützenberger des résultats analogues. Ainsi, la gomme, chauffée avec de l'ammoniaque, dans un tube fermé, pendant quarante-huit heures, donne un résidu qui contient de 2,5 à 3 pour 100 d'azote. La dextrine, maintenue dans les mêmes conditions pendant cent soixante-huit heures, fournit une substance qui contient 11,5 pour 100 d'azote.

LIÉGE.

Le *liége*, ce produit naturel si utile aux chimistes, est retiré du chêne-liége (*Quercus suber*), végétal de la famille des Cupulifères, qui ne s'élève qu'à 10 ou 12 mètres, mais dont le tronc acquiert quelquefois une grosseur considérable. Cet arbre croît en Espagne, en Portugal et sur les côtes de Barbarie. Au delà du 45e degré nord, le chêne-liége ne donne plus qu'une écorce de qualité inférieure. Sa culture a parfaitement réussi dans quelques départements du midi de la France : tels que ceux des Basses-Alpes, des Bouches-du-Rhône, du Var, de l'Hérault, des Pyrénées-Orientales, de l'Aude, du Lot-et-Garonne, de la Haute-Garonne, du Gers, des Hautes et Basses-Pyrénées et des Landes.

L'époque la plus favorable pour la récolte du liége est le mois d'août. Le liége est *mûr* lorsque, vers la dixième année, l'écorce a pris intérieurement une couleur légèrement rose ou rousse, qu'elle perdrait par l'influence trop prolongée de la chaleur, de la lumière et de l'air. Il est facile de s'en assurer en détachant avec un couteau un morceau d'écorce, ou

bien en observant sa couleur et comptant le nombre de ses couches dans les crevasses ou fissures, qui existent même sur les arbres les plus estimés par la finesse de leur liége.

L'opération de l'écorçage est prompte et facile. L'ouvrier, armé d'une hache de médiocre grosseur, pratique d'abord une entaille dans l'écorce et dans toute la longueur du tronc, en ayant soin de ne pas pénétrer trop avant, pour éviter de blesser la peau. Il fait ensuite deux nouvelles entailles en travers et aux extrémités de la première; et, faisant pénétrer le manche de la hache, dont l'extrémité est amincie en forme de coin, il soulève peu à peu tout le quartier d'écorce compris entre les deux entailles. Lorsqu'il a isolé la portion d'écorce qu'il veut détacher, il la soulève encore à l'aide d'un levier de bois, dont l'extrémité est taillée en coin, qu'il fait pénétrer sous l'écorce en le portant sur tous les points où il y a résistance. Lorsque la séve est abondante, et cette condition est nécessaire au succès de l'opération, l'ouvrier opère sans beaucoup de peine; il parcourt ainsi successivement toutes les parties du tronc, et la hache marque sans cesse par des entailles les tables ou planches qu'il cherche à former avec le liége. Un bon ouvrier, quand il opère avec des circonstances favorables, dépouille fréquemment un tronc en deux pièces seulement. La hache doit seconder sans cesse le jeu du levier; elle coupe en divers sens, contourne les parties saillantes, et arrête les déchirements qu'un effort mal dirigé pourrait occasionner. Il est assez difficile de déterminer exactement la quantité de liége que fournit un chêne. Un arbre séculaire et vigoureux peut donner 100 kilogrammes d'écorce; on cite même des sujets qui ont fourni jusqu'à 400 kilogrammes, mais la moyenne est de 50 kilogrammes.

La première écorce d'un chêne-liége est toujours mise au rebut comme grossière; souvent même on renonce à la seconde récolte. L'arbre a quarante ans quand son liége possède une valeur commerciale assurée. A mesure que l'écorçage a lieu, des ouvriers réunissent en ballots cordés les planches ou les débris de liége, et les transportent dans les ateliers. Là un premier triage a lieu : toutes les planches ou portions de planches qui sont trop caverneuses, celles qui ont été endommagées par les insectes, par le froid ou par un instrument, sont rejetées. Si la face intérieure de la planche est parsemée de taches blanchâtres qui indiquent de nombreuses galeries, le liége est mauvais, et la planche est mise à part. Lorsqu'une portion seulement offre ces accidents, et ce cas est le plus fréquent, l'ouvrier enlève avec un couteau les parties les plus tarées, et laisse au fabricant le soin de séparer plus tard les diverses qualités. Ce premier triage effectué, toute la récolte est entassée dans un hangar bien aéré, en ayant soin de placer les planches, ainsi que les débris, de manière qu'elles se croisent en tous sens. Dans cet état, elles perdent rapidement toute l'eau de végétation : cette dessiccation préliminaire enlève au liége le cinquième de son poids dans les deux premiers mois de sa récolte.

On donne, en Catalogne, le nom de *trasfi* ou *surfin* au liége de première qualité. Il existe une très-grande différence entre les qualités fabriquées avec de belles planches surfines ou avec des planches communes: en effet, avec 100 kilogrammes de liége de qualité supérieure on fait 17,500 bouchons; tandis que la même qualité de liége ordinaire ne donne que 10,000 bouchons. Dès que le liége est déposé dans l'atelier du fabricant, on procède à un nouveau triage pour en séparer les diverses qualités, qui sont rangées avec soin, sous des hangars où l'air circule, sans que le soleil ni le vent puissent les décolorer ou les altérer.

Pour rendre le liége propre à être travaillé, on le dépose dans un bassin rempli d'eau, afin de ramollir l'épiderme et les couches ligneuses qui font corps avec lui. Chaque planche est successivement retirée de l'eau, placée sur un banc de bois, et deux ouvriers, appuyant leur pied gauche sur elle, raclent l'écorce avec une doloire large et tranchante, et en détachent ainsi toutes les parties noires, calcinées et fendillées, adhérentes à sa surface extérieure. La doloire parcourt rapidement toute la surface de la planche, et, lorsque celle-ci est dépouillée de l'épiderme et des couches ligneuses, elle est mise à part, et remplacée par une autre qu'on retire du bassin.

Les planches de liége dépouillées de l'épiderme prennent un nouvel aspect : elles sont plus homogènes, d'une couleur plus égale; cependant elles doivent encore subir d'autres préparations. On les plonge d'abord pendant un quart d'heure dans l'eau bouillante, afin de ranimer l'élasticité des fibres. Cette immersion s'opère de plusieurs manières. Si la chaudière est petite, les planches sont réunies en ballots cordés, et plongées dans l'eau, où elles se trouvent contenues par un levier qui appuie sur le ballot et le force à reposer sur le fond de la chaudière. Dans ce mode d'opérer, une partie du liége se trouve hors de l'eau, parce que les planches, quoique recoupées, sont encore plus longues que ne le comporte la profondeur de la chaudière; mais, après quelques minutes d'immersion, on relève le levier pour retourner le ballot, et le même ouvrier qui corde les planches et entretient le feu, retire le ballot et le défait. Pendant que le liége est dans la chaudière, l'ouvrier prépare d'autres ballots, auxquels il donne une forme arrondie; il peut ainsi apprêter 160 kilogrammes de liége par heure.

L'autre mode d'immersion exige une grande chaudière plane, au dedans de laquelle on puisse déposer les planches dans toute leur longueur. Par cette opération toutes les parties du liége sont ramollies à la fois; ce procédé est avantageux dans les grandes fabriques. Autrefois on se bornait à brûler la surface extérieure des planches. Cette méthode peut convenir aux liéges grossiers, parce que leur tissu ligneux se resserre, que les vides diminuent, et qu'une planche défectueuse, lorsqu'elle a été brûlée et dépouillée de l'épiderme, a toujours plus d'apparence. Mais le fabricant qui veut de bons produits doit repousser ce

moyen, sans utilité pour lui, à moins qu'il ne veuille fabriquer de gros bouchons pour les bondes de tonneaux, ceux-ci étant toujours d'une qualité inférieure et travaillés non en travers de la planche, mais dans son épaisseur. Quelle que soit la méthode employée pour ranimer l'élasticité du liége et le rendre plus doux et plus pénétrable au couteau de l'ouvrier, il convient de le laisser pendant quelques jours entassé dans un lieu frais; l'humidité qui en sature les surfaces pénètre dans l'intérieur et rend toutes les parties plus ouvrables.

Des ouvriers, désignés en Catalogne sous le nom de *carradors*, sont chargés de débiter les planches de liége. Ils sont assis sur une chaise, au dos de laquelle on a cloué une planche de bois présentant sur le côté gauche une saillie latérale d'environ 30 centimètres. La main gauche, portée vers le dos de la chaise, contient un morceau de liége, qu'elle pousse et appuie sur la planchette latérale. La main droite est armée d'un couteau long, large, bien trempé et légèrement recourbé à son extrémité, donnant à l'ouvrier la facilité d'atteindre et de couper l'extrémité de la plus longue planche de liége.

Les ouvriers se subdivisent le travail : l'un d'eux, faisant déborder le liége sur la partie latérale de la planchette, le coupe en bandes transversales, auxquelles il donne une largeur correspondante à la dimension des bouchons qui devront être fabriqués; les autres, opérant avec le même outil et dans la même position, divisent les bandes en tranches égales. Ces tranches ont une largeur égale à l'épaisseur du liége. Trois corbeilles sont placées devant chaque ouvrier : la première, celle qui est la plus rapprochée de l'outil, reçoit les tranches dont la substance est la plus homogène et la plus fine; la seconde sert à recueillir toutes celles qui présentent des défectuosités; la troisième, enfin, reçoit tous les débris que l'ouvrier est obligé de faire pour régulariser ces tranches. Celles-ci présentent donc la forme d'un parallélipipède rectangle d'autant plus petit, que la planche de liége est plus mince. Ces carrés sont placés dans des magasins situés en général au rez-de-chaussée de l'atelier, où un ouvrier les arrose pendant quelques jours avec de l'eau chaude.

Ensuite il faut procéder à une nouvelle ébullition du liége en introduisant ces carrés dans des filets fabriqués avec de petites cordes de chanvre et attachés à un cercle de fer qui entre exactement dans une chaudière pleine d'eau. Cette opération dure un quart d'heure.

Le liége est enlevé et placé dans des locaux où on l'entretient humide pendant une dizaine de jours, après lesquels il est soumis à une dernière ébullition analogue à la précédente; il est retiré et conservé en tas, qu'on arrose encore, afin que toute la substance du liége soit également accessible au couteau du bouchonnier.

La fabrication des bouchons nécessite un grand atelier, où chaque ouvrier puisse placer près de lui plusieurs corbeilles. Cette fabrication se pratique sur une table basse, carrée, ayant un rebord pour contenir les carrés; les quatre faces latérales de ce rebord sont mu-

nies d'une petite pièce ou cheville de fer, arrondie, de 22 millimètres de diamètre, de 54 millimètres de longueur, offrant à son extrémité une entaille de 11 à 13 millimètres, et terminée en vis à l'extrémité qui pénètre dans la table ; à gauche de cette vis, près du bord de la table, est une cheville de bois ayant 5 centimètres de saillie ; du côté opposé se trouve un morceau de bois dur, assujetti sur le bord supérieur de la table par deux vis. Quatre ouvriers se placent autour de cette table ; ils ont à la main un couteau à manche dont la lame est de 25 à 30 centimètres de longueur, sur 10 à 12 centimètres de largeur. Le tranchant de ce couteau est très-fin, l'extrémité de la lame est taillée carrément.

Lorsque l'ouvrier veut fabriquer un bouchon, il prend un carré déposé sur la table, il en appuie l'extrémité sur la cheville, et avec le couteau il coupe net cette extrémité, et répète la même opération sur le côté opposé. Si, en taillant, l'ouvrier met à découvert un vide intérieur ou une tare, il renouvelle la taille jusqu'à ce qu'il ait obtenu deux surfaces polies et sans tares. Ces deux surfaces doivent former le sommet et la base du bouchon ; puis relevant le carré, l'ouvrier fait disparaître successivement les quatre angles du parallélipipède en poussant le couteau devant lui et inclinant le liége pour tailler de biseau. Cette opération faite, l'ouvrier place l'extrémité de la lame de son couteau dans l'entaille de la cheville de fer, appuyant le manche sur la partie interne de sa cuisse gauche près du genou, et, prenant alors le liége qui dans ce moment a une forme octogone, sa main gauche le fait tourner contre le tranchant de la lame, le contient devant elle avec le pouce de la main droite. Il suffit de donner au morceau de liége une évolution et demie pour dégager le bouchon et lui donner une forme arrondie.

Les bouchons sont soumis à un triage et déposés dans des balles préparées pour en contenir 30,000 ; chaque balle est recouverte d'un second emballage de toile et livrée dans cet état au commerce.

FIBRES TEXTILES.

Les tiges de presque toutes les plantes et les poils de la plupart des animaux sont susceptibles d'être transformés en filaments textiles. Cependant le nombre des matières premières employées avec avantage par l'industrie des tissus est assez limité.

Les matières textiles d'origine animale comprennent deux espèces distinctes, la laine et la soie, que nous étudierons dans le sixième volume.

Quant aux fibres textiles fournies par le règne végétal, elles sont com-

prises dans le tableau suivant, où se trouvent réunis les noms commerciaux des fibres, les noms des plantes qui les fournissent et les lieux de production.

NOMS COMMERCIAUX.	NOMS BOTANIQUES.	ORIGINE.
Abaca (Chanvre de Manille).	Musa textilis, M. paradisiaca.	Océanie, Amér. mérid., îles Philippines, Ceylan, Indes.
Alcée à feuilles de chanvre.	Althæa cannabina	Afrique, Europe.
Baquoi odorant (Vacoua)...	Pandanus odoratissimus, P. utilis, P. volubilis.....	Indes.
Barbe espagnole (Caragate).	Tillandsia usneoïdes.....	Idem.
Chanvre cultivé.....	Cannabis sativa.....	Cultivé dans tous les pays.
Chanvre blanc de Haïti....	Agave americana.....	Amérique méridionale.
Chanvre indien.....	Apocynum cannabinum....	Idem.
Coir (Khair ou Bastain) ...	Coccos nucifera.....	Iles de l'océan Pacifique.
Coton	Gossypium herbaceum, G. arboreum.....	Indes, Chine, Arabie, Egypte, Amérique, Algérie, Europe méridionale.
Crin végétal.....	Carvota mitis, C. urens....	Indes.
Crin végétal d'Afrique.....	Chamærops humilis.....	Algérie, Europe méridion.
Doss des Arabes.....	Arundo festucoïdes.....	Sahara algérien.
Fil d'aloès.....	Agave fœtida.....	Amérique méridionale.
Genêt d'Espagne	Spartium junceum.....	Asie, Europe mér., Cévennes.
Gomouti ou Ejou (laine ou baleine végétale).....	Arenga saccharifera.....	Archipel Indien, Chine.
Halfa ou Alfa des Arabes..	Stipa tenacissima, S. gigantea, S. barbata	Espagne, Grèce, Algérie.
Herbe à ouate.....	Asclepias syriaca	Afrique, Europe.
Houblon	Humulus lupulus	Europe.
Jute (Chanvre du Bengale ou de Calcutta).....	Corchorus capsularis.....	Bengale, Ceylan, Chine.
Ko.....	Dolichos bulbosus.....	Chine.
Laine des bois (feuilles du Pin sylvestre)	Pinus sylvestris.....	Europe.
Lifa (bourre de Dattier) ...	Phœnix dactylifera.....	Asie, Afrique.
Lin commun.....	Linum usitatissimum.....	Cultivé dans tous les pays.
Lo-mà.....	?	Chine.
Mà (Chanvre de Chine)...	Sida tiliæfolia.....	Chine.
Mauve arborescente	Lavatera arborea, Hibiscus clypeatus, H. mutabilis, H. tiliaceus, H. cannabinus.	Indes.
Mauve textile	Abutilon indicum	Indes, Europe méridionale.
Mocou-mocou.....	Arum caladium.....	Indes.
Mûrier à papier (Papyrier).	Broussonnetia papyrifera...	Iles de la mer du Sud, Chine, Japon.
Mûrier blanc.....	Morus alba.....	Europe.
Ortie de la Chine	Urtica nivea.....	Chine, Indes, Malaisie.
Paât (Sunchee-paât).....	Corchorus olitor	Indes orientales.
Phormium (lin de la Nouvelle-Zélande).....	Phormium tenax	Nouvelle-Zélande.
Piassaba.....	Agave cubensis	Mexique, Cuba.
Pina ou Pigna.....	Bromelia ananas, B. karatas.	Iles Philippines.
Pite ou fil de faux aloès...	Fourcroya gigantea	Afrique, Amérique mérid.
Sparte ou Esparta.....	Lygeum spartum.....	Espagne, Grèce, Algérie.
Suun.....	Crotolaria juncea.....	Madras.
Tilleul.....	Tilia europæa.....	Europe.
Tsing-mà	Corchorus textilis.....	Chine.
Yucca	Yucca.....	Amérique, Asie, Afrique.

COTON.

Le *coton* est un duvet composé de poils plus ou moins fins, soyeux et blancs, qui enveloppe les graines du cotonnier (*fig.* 142), plante de la famille des Malvacées, et dont les sucs ont été éliminés par la dessiccation. On distingue : 1° le *cotonnier herbacé* (*Gossypium herbaceum*), qui croît en Égypte, en Syrie, en Perse, aux Grandes Indes, et dont la culture s'est propagée dans les États napolitains et sur les côtes de l'Andalousie; 2° le *cotonnier arborescent* (*Gossypium arboreum*), qui croît dans l'Inde, l'Arabie et l'Égypte, aux Canaries et en Amérique. Cette espèce se rencontre également en Chine et sur la côte occidentale de l'Afrique.

Fig. 142.

Le coton est renfermé dans une capsule à semence et adhère fortement aux graines; cette capsule le préserve du contact de l'air et de la poussière, jusqu'à ce qu'il soit arrivé au degré de maturité qui le rend propre aux usages industriels. La chaleur du soleil le fait alors s'étendre, et la cosse, en s'entr'ouvrant, livre des poils délicats plus ou moins longs, assez flexibles et assez forts pour que l'on puisse les tordre ensemble et les convertir en fils d'une finesse extrême. La récolte du coton se fait quelques jours après l'ouverture des capsules; et comme la plante ne cesse de produire qu'à l'époque des fortes gelées, qui la tuent, la cueillette a lieu ordinairement en août, septembre et octobre; mais elle se prolonge ensuite s'il y a lieu, autant que la température le permet. L'époque plus ou moins précoce ou tardive des gelées est donc une des causes prédominantes du chiffre variable des récoltes aux États-Unis.

Les diverses variétés du cotonnier demandent un sol sec et sablonneux. Le sel marin paraît aussi contribuer à la belle qualité du coton, car c'est sur les côtes de la mer que le cotonnier fleurit le mieux et donne les meilleurs produits, c'est-à-dire la fibre textile la plus fine, la plus nerveuse et la plus longue.

La récolte du coton exige les plus grands soins, car la manière dont elle est faite influe beaucoup sur la qualité des produits, ainsi que le *moulinage*, qui consiste à séparer la matière textile de la graine. En effet, plus il y a de matières étrangères adhérentes au coton, moins les produits ont de prix.

Pour récolter économiquement le coton, sans exposer les filaments à des accidents qui pourraient nuire à un produit aussi délicat, on fait

usage d'une machine nommée *saw-gin* (*moulin sciant*). Cette machine se compose d'un cylindre de bois d'un diamètre de $0^m,16$, monté sur un axe de fer. Sur ce cylindre sont assemblées plusieurs scies circulaires, placées parallèlement entre elles, d'environ $0^m,30$ de diamètre; elles sont fixées en deux parties sur le cylindre dont les tourillons reposent dans des coussinets. En avant de ce cylindre, dans le même bâti, est disposée une trémie dont une paroi, celle du côté du cylindre, est formée d'une série de barres métalliques inclinées et espacées d'environ 4 millimètres entre elles pour former un grillage dont les intervalles correspondent précisément aux lames de scies circulaires. C'est dans la trémie que l'on met les cosses de coton dont les filaments doivent être recueillis par le mouvement du cylindre qui, en tournant, attire les fibrilles au moyen des dents de scie, tandis que les cosses tombent de la trémie sur un plan incliné et sont ainsi conduites au dehors. Les filaments sont enlevés par le mouvement de rotation d'un second cylindre garni d'espèces de brosses qui dépouillent et nettoient les scies circulaires du cylindre et font tomber le coton sur une table inclinée, d'où il se rend dans un espace réservé au fond de la machine. Une seule machine dirigée par un homme, et formée d'environ 80 scies, peut nettoyer 2000 à 2500 kilogrammes de cosses de coton par jour avec une dépense de force de deux chevaux. A la sortie des machines, le coton nettoyé est mis en balles à l'aide de presses hydrauliques qui le compriment considérablement. Ces balles, dont les enveloppes sont de toile de lin, de chanvre ou de coton, suivant les pays de provenance, ont généralement un poids de 140 à 165 kilogrammes et un volume d'environ 3 mètres cubes.

Les fibrilles de coton, vues au microscope, se présentent sous la forme de petits tubes aplatis plus ou moins diaphanes à sec, parfaitement transparents dans l'eau et offrant deux bourrelets parallèles sur leur longueur (*fig.* 143). Souvent les influences atmosphériques modifient cette forme régulière des fibrilles qui laissent alors voir sur leur longueur des plis et des parties contournées. Il suffit de mouiller légèrement les filaments par un liquide quelconque pour en faire disparaître les irrégularités et leur rendre leur forme normale.

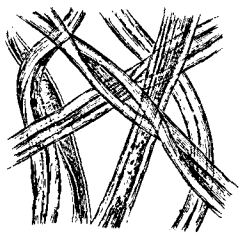


Fig. 143.

De la finesse des fibrilles, de leur longueur, de leur élasticité, de leur force et de leur douceur, qui varient généralement suivant les espèces de cotonniers et les lieux de production, dépend la qualité du coton.

Il serait difficile, dans les transactions commerciales, d'établir autant de distinctions entre les qualités de coton qu'il en existe réellement; mais comme la longueur des filaments est une des qualités essentielles, qu'elle est d'ailleurs assez généralement en rapport direct avec les autres caractères principaux, c'est-à-dire qu'ordinairement les cotons les plus

longs sont aussi les plus fins, les plus soyeux, les plus élastiques, les plus forts, et par conséquent les plus estimés, on s'est borné par ce motif à prendre pour base des distinctions la longueur des filaments.

On distingue donc, dans le commerce, les cotons *longue soie* et les cotons *courte soie*.

La longueur des cotons de la première classe est de $0^m,0202$ à $0^m,039$; celle des cotons de la deuxième classe varie de $0^m,014$ à $0^m,025$. On trouve quelquefois des cotons, dans cette dernière catégorie, dont les filaments sont aussi longs que ceux des longues soies; mais ils n'ont pu être placés dans la première classe, à cause de l'infériorité qu'ils présentent sous le rapport des autres caractères.

Les longues soies comprennent : les cotons Géorgie longs, Bourbon, Jumel ou Égypte, Porto-Rico, Cayenne, Fernambouc, Baya, Camouchi, Para, Maragnan, Haïti, Minas, Guadeloupe, Cuba, Martinique; Trinité de Cuba, Carthagène.

Les courtes soies renferment : les cotons Louisiane, Cayenne, Alabama, Mobile, Tenessee, Caroline, Géorgie, Sénégal, Virginie, Kirkeguck, Kinick, Surate, Madras, Alexandrie ou Égypte, Bengale.

Comme la finesse des cotons est une de leurs qualités principales, on a cherché à en déterminer les degrés pour les principales variétés. Le tableau suivant indique le nombre de filaments que pourrait contenir la surface d'un millimètre.

Géorgie longue soie.....	85	Carthagène.....	60
Jumel.....	72	Géorgie courte soie.....	60
Bourbon.....	72	Guadeloupe.....	55
Louisiane.....	65	Surate (qualité ordinaire)...	55
Cayenne.....	60		

Ainsi les différentes grosseurs de filaments varient de $\frac{1}{55}$ à $\frac{1}{85}$ de millimètre, lorsqu'on les considère à leur état ordinaire et sec, avant qu'ils aient subi aucun changement de forme. (M. ALCAN.)

La production annuelle du coton (1) est, d'après MM. Bolvin et Grelet-Dalguerie, de 1,936,675,000 balles.

CHANVRE.

Le *chanvre* est la fibre fournie par une plante dioïque (*fig.* 144), annuelle (*Cannabis sativa*), de la famille des Cannabinées, originaire du centre de l'Asie, transportée et naturalisée en Europe dès la plus haute antiquité.

On récolte d'abord le chanvre mâle, qui jaunit le premier, puis un mois après le chanvre femelle dont on sépare la graine (*chènevis*) en faisant passer la plante à l'*égrugeoir*.

(1) *Dictionnaire du commerce et de la navigation.*

Le chanvre, arraché et séché, est soumis à une opération qu'on nomme le *rouissage*, et qui a pour objet de séparer par la fermentation les fibres ligneuses unies entre elles par une substance gommo-résineuse. Il existe, comme nous le verrons en étudiant le lin, trois systèmes de rouissage : le rouissage dans l'eau stagnante, qui est fort malsain à cause des exhalaisons délétères qui se dégagent pendant cette opération ; le rouissage dans l'eau courante, qui est préférable sous le rapport hygiénique aussi bien que sous le rapport industriel, mais qui a l'inconvénient de faire périr les poissons, intoxiqués par la substance narcotique dont la plante est imprégnée dans toutes ses parties ; enfin le rouissage sur pré, plus lent que les précédents, mais parfaitement inoffensif et donnant de très bons résultats. On a proposé quelques routoirs mécaniques, mais aucun n'a réussi, et l'on est revenu au rouissage sur pré, qui a pris depuis quelques années une grande extension.

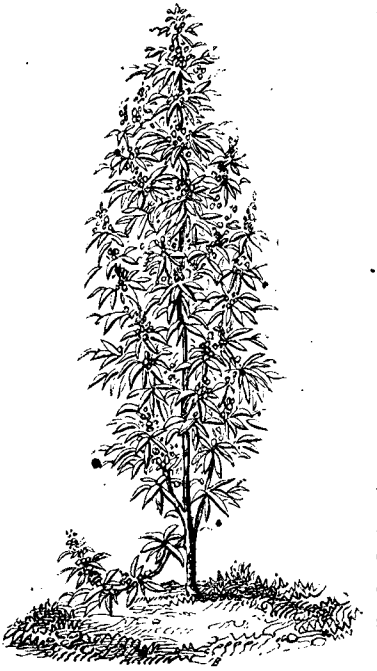


Fig. 144.

Lorsque le rouissage est terminé, on sèche de nouveau le chanvre, et on le sépare de la *chènevotte* par une manipulation qui varie suivant les contrées. Dans beaucoup d'endroits on pratique le *teillage*, qui se fait à la main ; ailleurs on a recours à des procédés mécaniques qu'on appelle le *broyage* et le *ribage*. La dernière opération est celle du *serançage*, qui a pour but d'affiner la filasse.

Fig. 145.

Le chanvre brut présente des brins de $1^m,30$ à $1^m,60$ de longueur, d'une teinte fauve grisâtre, tenaces, gras, transparents, résistants, mêlés de chènevottes et de débris ligneux. Ces brins doivent être égaux entre eux, et leurs extrémités ou têtes ne doivent pas être garnies d'étoupes. Les filaments de chanvre se présentent, comme ceux du lin, sous la forme de tubes vasculaires, à interstices articulés, cloisonnés, cylindriques, ouverts à leurs extrémités (*fig.* 145). Ces tubes sont réunis par une matière gommeuse que le rouissage fait dissoudre. Les cloisons des tubes sont garnies de petits filaments qui figurent assez bien les racines adventives de certaines plantes : ce sont des débris du tissu environnant. Il n'est pas difficile de dis-

tinguer le chanvre du lin par un aspect plus commun et par une grosseur plus considérable que présente le premier : la finesse moyenne du chanvre peut être évaluée de $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{30}$ de millimètre. Si le chanvre a été préparé par le broyage, il est sec et rude au toucher, bien que ses fibres soient fines et bien divisées. Le chanvre teillé est en général plus fort, plus nerveux et plus soyeux ; mais il se peigne moins aisément, et le déchet qu'il éprouve est plus grand pour l'amener à un même degré de finesse, parce que ses fibres sont plus entières et plus grosses. Quant aux espèces de chanvres peignés, elles varient selon les instruments qu'on a employés, la qualité du chanvre, et les soins apportés à l'opération. Le beau chanvre peigné doit être long, brillant, soyeux, doux au toucher, exempt d'étoupes et de débris ligneux, et d'une teinte écrue tirant plutôt sur le blanc grisâtre que sur le jaune. Les principales espèces de chanvres que le commerce fournit sont : les chanvres *crus*, *courton*, *filasse*, *serané*.

CHANVRE PITE. — CHANVRE DE MANILLE.

Le *chanvre pite*, désigné aussi sous le nom de *chanvre des Américains*, est une fibre textile d'un blanc gris et soyeux, très-tenace, produite par l'*Agave americana* que l'on nomme souvent *aloès pite*. Cette plante, originaire de l'Amérique méridionale et des Antilles, s'est fort bien acclimatée en Espagne, en Portugal et en Italie. Ce sont les feuilles qui fournissent la fibre textile qui sert à faire des cordes de luxe, des tapis, des sacs, etc.

Le *chanvre de Manille*, que l'on confond souvent avec la fibre précédente, est produit par l'*abaca* (*Musa textilis*) et sert aux mêmes usages. Les filaments de l'abaca importés en Europe ont une longueur de $1^m,30$ à $1^m,80$; ils sont d'un blanc ou d'un brun jaunâtre, d'un aspect soyeux, et prennent facilement la teinture. Leur légèreté est de 12 à 30 pour 100 plus grande que celle du chanvre européen. Aux Indes et à Ceylan, on s'en sert pour la fabrication des cordages et des voiles. On fait même des tissus de coton et d'abaca pour meubles ; des essais pour la fabrication du papier ont bien réussi.

CHANVRE DE LA NOUVELLE-ZÉLANDE.

Cette matière textile est fournie par le *Phormium tenax*, plante de la famille des Liliacées, ainsi nommée à cause de la ténacité extraordinaire de ses fibres, qui est à celle du chanvre d'Europe comme 23 : 0,16. Les habitants de la Nouvelle-Zélande extraient la matière textile du *Phormium tenax* en déchirant les feuilles, selon leur longueur, après avoir enlevé les côtes et les bords, et battant et tordant longtemps ces lanières dans l'eau afin de séparer la matière fibreuse du parenchyme qui l'entoure. Avec la filasse ainsi obtenue, ils façonnent des tissus plus ou moins fins,

des cordages, des filets, etc. Cette plante s'est très-bien acclimatée dans le midi de l'Europe et en Algérie, et l'on a pu croire d'abord que c'était une excellente acquisition pour l'industrie européenne; mais l'expérience n'a pas tardé à démontrer que le chanvre de Zélande se détruit par l'action de l'eau et de l'humidité; en sorte que les toiles fabriquées avec cette matière ne supportent pas deux lessivages sans se réduire en charpie, et que les câbles les plus gros, lorsqu'ils ont subi quelques alternatives de sécheresse et d'humidité, se rompent sous le moindre effort. Il a donc fallu abandonner l'usage de cette substance. Le *Phormium tenax* ne sert plus guère aujourd'hui qu'à falsifier le chanvre et le lin. On reconnaît ce mélange frauduleux en traitant les filasses suspectes par de l'acide azotique. Le lin et chanvre prennent seulement une teinte jaune, tandis que les fibres du phormium se colorent en rouge.

FIBRES DU BANANIER.

Le *bananier* (*Musa paradisiacà*), plante de la famille des Musacées, a acquis depuis quelques années une grande importance commerciale par l'abondance et la qualité du produit textile fourni par les pétioles de ses feuilles. Depuis longtemps les fibres composant cette partie de la plante étaient utilisées aux îles Philippines par les habitants, qui en fabriquaient des tissus extrêmement fins, appelés *nipis*. Dans ces dernières années, les Anglais, fort préoccupés de suppléer, par quelque substance nouvelle, à l'insuffisance des matière premières dont ils disposent pour la fabrication du papier, cherchèrent à appliquer à cette fabrication les fibres du bananier. Ils ne tardèrent pas à reconnaître qu'ils avaient sous la main, dans une plante que leurs colonies produisent en si grande abondance, un produit susceptible, non-seulement de leur rendre ce genre de service, mais aussi de figurer sur les marchés à côté des fibres textiles déjà en usage. Il ne paraît pas que la fibre du bananier puisse être employée à la fabrication de tissus d'une finesse même moyenne. Cependant l'expérience a mis hors de doute les services qu'elle peut rendre, car la plante qui la fournit est aujourd'hui, à ce titre, cultivée et exploitée sur une très-grande échelle dans les colonies anglaises. L'exposition universelle de Paris offrait de nombreux échantillons de fibres de bananier, et l'on a été à même de reconnaître que ces fibres sont à la fois longues, blanches, fines, brillantes et tenaces.

LIN.

Le *lin* (*Linum usitatissimum*) est une plante annuelle (*fig.* 146) de la famille des Linées, qui fournit la fibre textile du même nom. Cette plante, qui croît spontanément en Europe, est cultivée sur une très-

grande échelle dans le nord de la France, en Allemagne, en Belgique, en Hollande, en Angleterre, en Russie, en Suisse, etc. Les parties de la France où l'on cultive le plus de lin sont la Flandre et la Normandie; puis le Maine, l'Anjou, la Bretagne, le haut Languedoc, et la Gascogne.

La plante est mûre lorsqu'on voit jaunir ses tiges; à ce moment on l'arrache, on réunit les pieds en petites bottes de manière à aider la dessiccation, on sépare les graines et l'on soumet la plante au rouissage.

Ce mode de rouissage est celui qui donne les plus beaux lins connus. Ils sont d'une couleur jaune blanc, et joignent la force à la finesse.

La manipulation de l'égrenage se fait en frappant les tiges de lin à l'aide d'une pièce de bois désignée sous le nom de *batte*, ou en la peignant sur un banc muni de quelques dents de fer (*fig.* 147).

Fig. 146.

Fig. 147.

De toutes les opérations que doit subir le lin, celle du rouissage est peut-être la plus importante. Elle exerce une très-grande influence sur la qualité de filasse qu'on veut obtenir du lin brut. Les filaments du lin ont une forme analogue à celle du chanvre, mais sont plus fins (*fig.* 148). Leur diamètre varie entre $\frac{1}{45}$ et $\frac{1}{50}$ de millimètre, et de plus leurs cloisons ne présentent pas les petits filaments que l'on remarque dans celles du chanvre.

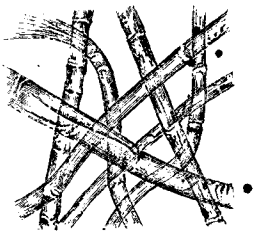


Fig. 148.

Le lin peut être roui à l'eau courante, à l'eau stagnante, ou sur terre.

Nous décrirons les procédés de rouissage suivis en Belgique, où cette industrie a atteint un grand degré de perfection.

Rouissage à l'eau courante. — Les lins destinés au rouissage à l'eau courante sont traités de diverses manières d'après leur qualité. Les qualités inférieures sont rouies dans l'année même de la récolte, les secondes qualités le sont au printemps, et les qualités supérieures sont soumises à un double rouissage.

Après avoir cueilli le lin, on le laisse en haie sur le champ jusqu'à ce que la dessiccation soit à peu près complète, alors on bat la graine et l'on met le lin à l'eau. Lorsque le rouissage a atteint le degré convenable, on retire le lin de l'eau et l'on se contente de le faire sécher. Le lin ainsi préparé est appelé *lin vert*.

Les secondes qualités passent l'hiver dans la grange; ces lins ne sont mis à l'eau qu'au printemps, et lorsqu'ils en sont retirés, on les fait sécher, puis on les étend sur une prairie, où ils restent pendant cinq à six jours seulement. Ce sont ceux qu'on désigne sous le nom de *lins à la minute*. Enfin, les qualités supérieures, comme les secondes, sont mises à l'eau au printemps. On les y laisse plus ou moins longtemps, selon que l'on veut ou non les soumettre à un second rouissage, puis, après les avoir séchées, on les étend sur une prairie, où elles restent environ quatre semaines. Ensuite on rentre ces lins dans la grange pour recommencer la même opération au printemps suivant.

Si l'on renonce à rouir ces lins une seconde fois, on attend, avant de les retirer de l'eau, qu'ils aient atteint le degré de rouissage convenable, et on les laisse quatre ou cinq semaines sur la prairie avant de les rentrer en grange. Les lins traités de cette façon s'appellent *lins blancs*.

Le rouissage à l'eau courante se fait depuis le mois de mai jusqu'à la fin de septembre; il peut durer de cinq à vingt jours, selon la température et selon la qualité du lin. Les lins qui sont récoltés très-mûrs exigent un plus long rouissage. Les lins de mai, qui sont plus tendres que ceux de mars, ne doivent pas rester à l'eau aussi longtemps que ces derniers.

Les lins sont mis à l'eau dans des ballons. On appelle *ballon* l'appareil dans lequel les rouisseurs placent leur lin pour le mettre à l'eau. Ces ballons représentent une caisse carrée, sans couvercle, dont le fond et les parois ont plus de vide que de plein; ils doivent avoir environ 1 mètre 20 centimètres de hauteur, sur 4 mètres de longueur et de largeur. La dimension de la hauteur est la seule qu'il soit nécessaire d'observer; elle est commandée par la longueur des lins.

Les rouisseurs de lin ont des ballons qui peuvent contenir 120 bottes de 5 kilogrammes. Chaque botte de lin doit être attachée avec trois liens de paille; c'est dans cet état que le lin est placé verticalement dans les ballons, en ayant soin de garnir les parois verticales de ceux-ci avec de la paille, afin que les corps étrangers apportés par le cours de la rivière ne soient pas introduits dans le lin.

Quand le ballon est garni de lin, on le recouvre d'une couche de paille que l'on maintient à l'aide de planches et de pierres ; on le fait descendre au-dessous de la surface de l'eau sans aller cependant jusqu'au fond de la rivière ; il ne faut pas que celle-ci ait moins de $1^m,60$ de profondeur. Par ces moyens, le lin est mis à l'abri des inconvénients d'un courant trop rapide ; la paille qui garnit les parois du ballon le préserve également du limon que peut charrier la rivière. Les eaux les plus limpides, dont le courant est modéré et le niveau assez constant, sont les plus propres au rouissage du lin. L'eau limpide donne au lin la couleur blanche, qui est toujours très-estimée ; un courant trop fort détruirait le lin sans le rouir ; les décroissances d'eau, qui laisseraient une partie du lin exposée à l'action de l'air, compromettraient le succès de l'opération. Les eaux limoneuses ou ferrugineuses conviennent peu au rouissage du lin ; ces dernières ont l'inconvénient de donner une nuance foncée très-difficile à enlever.

La durée du temps que le lin doit séjourner dans le ballon n'étant pas déterminée, il est nécessaire de visiter quelquefois celui-ci pour s'assurer si le rouissage est terminé ; car, dans ce cas, le lin ne doit pas rester davantage dans le ballon, où il perdrait bien vite de sa force. On reconnaît que le lin est assez roui quand la filasse se détache facilement de l'écorce dans toute la longueur de la tige. Pour faire cette expérience, on fait sécher une petite poignée de lin qui a été prise dans le ballon, car il serait difficile de juger le lin humide.

Quand on a reconnu que le lin est suffisamment roui, les grosses bottes sont mises debout sur le bord de la rivière, afin qu'elles puissent s'égoutter. Dans ce moment le lin est tellement faible que, si l'on voulait l'étendre, il se briserait; il retrouve toute sa force en séchant. Il faut donc lever le lin de l'étendage dans un moment où il est bien sec. On le remet en bottes de 4 à 5 kilogrammes et on le laisse en magasin, où il doit attendre quelques semaines avant d'être soumis au *teillage*. On prétend que le lin gagne à ce repos. Les lins blancs, destinés à un second rouissage restent en magasin jusqu'au printemps de la seconde année ; on les soumet alors à l'opération qui vient d'être décrite.

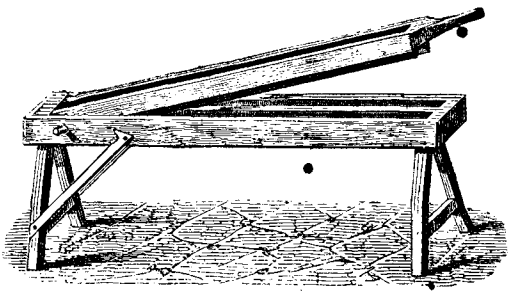


Fig. 149.

L'opération du teillage est celle qui succède au rouissage. Elle consiste à séparer la partie filamenteuse du lin, ou filasse, de la tige ligneuse de cette plante. On la pratique à la main ou avec une machine appelée *broie* (*fig.* 149), ou bien à l'aide d'un instrument nommé

écang ou *espadon* (*fig.* 150). Après avoir teillé le lin, on lui fait subir le *serançage* ou *peignage* au moyen d'un peigne nommé *seran*, dans le but de le débarrasser des débris de tiges et de le réduire en fibres aussi déliées que celles du coton.

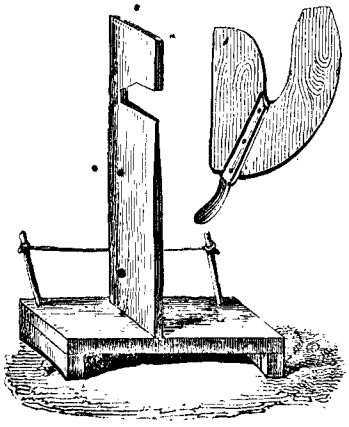


Fig. 150.

Rouissage à l'eau stagnante.—Ce mode de rouissage se pratique toujours vers le mois de juillet, dans des fosses creusées dans la terre et qui sont connues sous le nom de *routoirs* (*fig.* 151). Les tiges destinées à cette opération sont séparées des graines aussitôt après la récolte. A mesure que le lin est drégé, il est lié au milieu avec une seule attache faite avec le lin même, en bottes de 16 à 20 centimètres de diamètre. Les routoirs sont préparés à l'avance; ils sont pris dans des fossés qu'on divise suivant les besoins.

Plusieurs jours avant d'apporter le lin au routoir, on a eu soin de net-

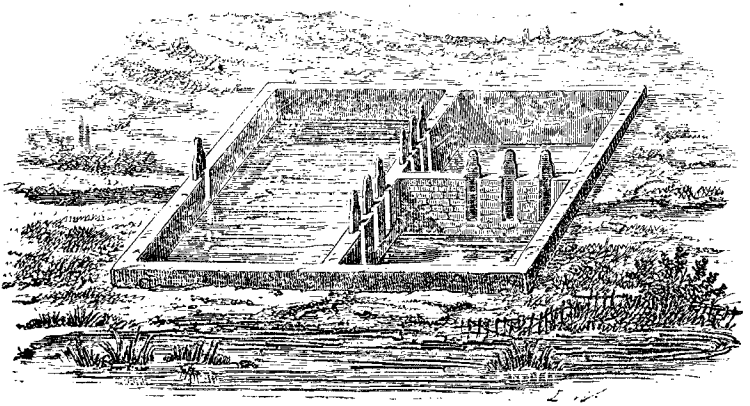


Fig. 151.

toyer les parois des fossés, qui ont de 3 à 5 mètres. Quand cette opération est faite, on jette dans les routoirs des feuilles d'aune ou des coquelicots, afin de donner une nuance bleue au lin. La couleur bleu clair ou gris argenté étant la plus estimée, l'addition de branches d'aune ou de coquelicots est surtout nécessaire dans les routoirs dont le sol est argileux, c'est le moyen de neutraliser la couleur jaune ferrugineuse que le lin ne manquerait pas de prendre dans ces routoirs. La profondeur des routoirs est d'environ 1 mètre. Quand le lin est arrivé au routoir, un ou deux ouvriers se mettent à l'eau et placent les bottes de lin de la même manière qu'on arrange les gerbes de blé dans une aire. On com-

mence à l'une des extrémités du routoir : le premier rang de bottes à ses racines le long de la paroi; le second est disposé en sens inverse, de manière que les racines de l'un soient sur la tête de l'autre. Tous les rangs qui suivent sont placés la racine vers l'ouvrier, et superposés de façon que le rang nouvellement placé laisse à découvert la tête du rang précédent, jusqu'au tiers de la longueur totale du lin. Lorsque trois ou quatre rangs de bottes de lin garnissent la largeur du routoir, l'ouvrier, armé d'une pelle, prend la boue qui se trouve au fond du routoir et en recouvre le lin déjà placé; la couche doit avoir 8 à 10 centimètres d'épaisseur. Elle repose directement sur le lin, et est bien étendue sur toute la longueur des tiges, moins la partie qui doit servir de point d'appui au rang suivant. On continue ainsi l'opération, en recouvrant de boue à mesure de la mise à l'eau, jusqu'à ce que le routoir soit rempli. Quant ce travail est fini, la boue dont on a recouvert le lin se trouve à peu près au niveau de la surface de l'eau : si les rouisseurs s'aperçoivent qu'il y ait trop d'eau, ils en ôtent; de même que si le lin devait reposer sur le fond du routoir, ils y introduiraient la quantité d'eau nécessaire pour le mettre à flot. Si l'on se servait d'un routoir ne contenant pas de boue, on remplacerait celle-ci par du gazon.

On reconnaît que le rouissage s'avance quand le nombre des bulles d'air qui viennent crever à la surface du liquide a beaucoup diminué, et le lin est assez roui quand les filaments se détachent facilement de la tige sur une longueur de 12 à 15 centimètres. Alors on retire le lin de l'eau, en commençant par les bottes disposées en dernier lieu. Un ouvrier agite les bottes de lin dans l'eau du routoir, afin de les dégager le plus possible de la boue qui les recouvre; ensuite d'autres ouvriers les placent debout pour faciliter l'écoulement de l'eau et en rendre ainsi le transport plus facile.

L'odeur qui s'échappe des routoirs est insupportable; cependant les ouvriers, quoique en contact avec ce foyer d'infection, ne paraissent pas en être gênés.

Le lin roui à l'eau stagnante est plus moelleux que celui qui est roui à l'eau courante; il fournit un fil et une toile qui se blanchissent facilement, et donne plus de poids que le lin roui à l'eau courante : la différence est d'environ 6 à 8 pour 100.

Rouissage sur terre.— Le rouissage à la rosée, que l'on appelle *rortage*, se pratique plus particulièrement dans les provinces du Hainaut et de Namur. Il est nécessaire que le lin qu'on veut rouir soit préalablement séché. Le résultat s'obtient en mettant le lin en haies de la même manière que celui qui doit être roui à l'eau courante. Trois semaines suffisent ordinairement pour obtenir une dessiccation convenable. Sans cette opération il y aurait une réduction de poids considérable. Quand le lin est sec, on bat la graine, et l'on étend ensuite le lin, soit sur un pré, soit sur un jeune trèfle; ce dernier est généralement préféré. Il y a des cultivateurs qui, au lieu de rouir immédiatement leur lin, le mettent en grange et

attendent le mois de février suivant. De cette manière on obtient un lin plus blanc et meilleur; on l'appelle *lin de mars*. Le rouissage sur terre exige ordinairement de quatre à six semaines. Il est nécessaire que toutes les parties de la tige soient également exposées aux influences atmosphériques, pour obtenir par ce procédé un lin convenablement roui. La réussite du rouissage sur terre est beaucoup plus incertaine que celle des autres méthodes; elle dépend presque exclusivement des variations de la température. La filasse qui en provient a moins de force; elle est de plusieurs couleurs; elle a des taches d'un brun plus ou moins foncé, causées par les parties ferrugineuses du sol, et qui sont toujours très-difficiles à éliminer. Il n'y a donc lieu de recourir à ce mode que lorsque la situation des localités ne permet pas d'en pratiquer d'autre.

On a proposé de remplacer le rouissage par des procédés mécaniques, l'action de la vapeur ou celles de divers agents chimiques, tels que le savon vert, le chlorure de sodium, le sulfate de soude, la soude caustique, l'acide sulfurique, etc.

Soubeiran a reconnu qu'un séjour de soixante-douze à quatre-vingt-seize heures dans de l'eau à 32° suffit pour effectuer la séparation des fibres de la tige beaucoup plus complétement que par tout autre moyen. Cette observation a servi de base à un procédé irlandais introduit en France et perfectionné par MM. Scrive. Par ce procédé, le rouissage ne dure que quarante-huit heures; il ne donne lieu à aucune émanation désagréable, les filasses sont moins colorées, plus égales; et leur rendement est beaucoup plus considérable.

Le tableau suivant donne un aperçu des modifications que subit le lin dans les différentes phases qu'il parcourt, suivant les usages ordinaires, depuis le moment où on le cueille jusqu'à celui de sa transformation en papier :

ETAT DE LA MATIÈRE.	POIDS PRIMITIF.	NATURE DES MANIPULATIONS.	RÉDUCTION p. 100.	POIDS restant après chaque manutention.
	kil.			kil.
Lin vert égrené.....	100,00	Dessiccation.....	75	25,00
Tige de lin sec.....	25,00	Rouissage.....	30	17,50
Lin roui.....	17,50	Teillage.....	75	4,40
Lin teillé.....	4,40	Peignage.....	5	4,18
Lin peigné et étoupes...	4,18	Filature.....	15	3,553
Fil de lin et étoupes....	3,553	Lessivage.....	20	2,842
Fil lessivé.....	2,842	Tissage.....	»	2,842
Tissu en fil lessivé.....	2,842	Blanchiment.....	15	2,416
Tissu blanc.....	2,416	Fabrication du papier...	30	1,692

(M. Th. Mareau.)

FIBRES DIVERSES.

Mâ de la Chine. — Les Chinois fabriquent avec le *mâ* des tissus blancs et écrus analogues à nos étoffes de lin et de chanvre, auxquels ils donnent le nom de *hia-pou* (vêtement d'été). Cette plante, qui atteint la hauteur d'un arbuste, croît surtout dans l'île Formose, la province de Fo-kien et le Kiang-si.

Pinâ. — Les tissus du *pinâ*, en usage aux îles Philippines, sont faits avec les filaments des feuilles de la plante qui produit l'ananas (*Bromelia ananas*). Les tissus de pinâ passent pour les plus délicats qui existent au monde.

Jute. — Le *jute*, ou *chanvre du Bengale*, vient des Indes à des prix excessivement bas. Les Anglais le traitent comme le lin, et le destinent aux mêmes usages. Cette substance, que l'on a essayé d'utiliser en France, n'est propre qu'à fournir des fils communs pour la toile à sacs ou à bâches; elle présente l'inconvénient de se détériorer rapidement à l'humidité.

China-grass. — Le *china-grass*, ou *rhea d'Assam*, donne des tissus qui rivalisent de blancheur et de finesse avec la batiste et de brillant avec la soie. Cette fibre textile est obtenue par des procédés de rouissage qui n'ont pas pu être imités en Europe, et qui sont basés probablement sur l'emploi alternatif de la vapeur d'eau et des alcalis. La Chine produit trois récoltes par an : les fils des deux dernières se vendent en Angleterre jusqu'à 25 francs le kilogramme.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES FIBRES TEXTILES.

Les caractères microscopiques ne sont plus suffisants pour distinguer les filaments les uns des autres, quand ces filaments ont été amenés à l'état de fils fins et retors, tels que ceux qui servent à la fabrication des dentelles; ainsi, dans ce cas, le lin a perdu sa conformation droite, rigide, et se présente, comme le coton, aplati et légèrement contourné.

On peut faire la distinction des fils de lin et de coton au moyen d'une dissolution de potasse bouillante, qui colore assez fortement en jaune les fibres de lin, tandis qu'elle a une action très-faible sur le coton. L'essai se fait en mettant un morceau de 5 centimètres carrés environ de la toile à essayer dans une dissolution de potasse caustique bouillante préparée avec des poids égaux de potasse et d'eau. On enlève le morceau au bout de deux minutes, on l'exprime légèrement entre plusieurs feuilles de papier à filtrer, et l'on tire alors successivement sur le côté de la chaîne et sur celui de la trame environ six à dix fils. On distingue immédiatement les fils de coton de ceux du lin, parce que les premiers sont blancs ou d'un jaune clair, tandis que les seconds sont d'un jaune foncé.

(M. Boettger.)

On peut également se servir d'une dissolution de potasse caustique

concentrée et froide, pour distinguer le coton écru du lin écru. Le coton, trempé dans cette dissolution, se contracte, se roule sur lui-même, et passe au gris clair ou au blanc sale. Le lin, soumis à la même action, éprouve aussi, et plus visiblement encore, cette contraction des fibres qui détermine un mouvement fort visible, mais il prend en même temps une couleur jaune orangé qui ne permet dans aucun cas de le confondre avec le coton. (M. KUHLMANN.)

L'acide sulfurique a été également proposé pour déceler le coton dans un tissu de chanvre ou de lin. On enlève d'abord l'apprêt de la toile en la faisant bouillir pendant quelque temps dans l'eau; puis, après l'avoir séchée, on en plonge un morceau, pendant une ou deux minutes, dans l'acide sulfurique concentré : la toile devient diaphane, le coton est attaqué le premier, et déjà converti en gomme, quand les fils de lin sont encore blancs et opaques. On enlève avec l'eau la matière gommeuse; l'excès d'acide est neutralisé par une petite quantité de potasse caustique; la toile est lavée à l'eau pure et séchée de nouveau. Si le tissu contient du coton, tous les fils de cette matière textile sont dissous, et l'on peut facilement s'assurer des proportions dans lesquelles le mélange avait été fait, en comptant les fils manquants, ou en comparant la partie immergée dans l'acide avec celle qui ne l'est pas. (M. KINDT.)

Les fils de coton peuvent encore être reconnus en plongeant le tissu suspect dans de l'huile, et en l'exprimant ensuite fortement pour enlever l'excès du corps gras. Les fils de lin deviennent translucides, tandis que ceux du coton restent opaques. Il est facile, en effilant le tissu, de compter les fils de lin et de coton. Il n'est pas indispensable d'enlever préalablement l'apprêt du tissu, mais il doit être desséché avec soin.

Le chanvre, soumis à l'action de l'acide azotique à 36°, contenant un peu d'acide hypoazotique, se colore en jaune pâle à froid et à chaud; celui dont le rouissage a été opéré dans une eau stagnante prend une légère teinte rose; le lin acquiert, à l'aide de la chaleur, une teinte rose assez faible qui passe ensuite au jaune; le phormium tenax se colore rapidement à froid en rouge de sang, de plus il conserve cette propriété, même après avoir été lessivé. (M. BOUSSINGAULT.)

M. A. Vincent a proposé : 1° l'emploi de trois réactifs différents, l'acide azotique concentré, l'acide chlorhydrique et l'acide iodique; 2° l'action combinée d'une solution aqueuse de chlore et ensuite l'ammoniaque, pour reconnaître les fils de phormium tenax dans les tissus de chanvre et de lin.

Nous venons de voir l'action de l'acide azotique sur ces fibres. Le chanvre et le lin ne sont pas colorés, même à chaud, par l'acide chlorhydrique; à une température de 30° ou 40°, le phormium tenax est jauni faiblement, ensuite rougi, et ne tarde pas à brunir ou à noircir. L'acide iodique n'agit pas sur le chanvre et sur le lin, tandis qu'il colore en rose le phormium tenax; l'action est accélérée par une élévation de température.

Par l'action successive et rapide du chlore et de l'ammoniaque, les fils du phormium tenax passent au rouge violacé; quelques gouttes d'acide azotique font disparaître cette couleur. Les fils de chanvre prennent une teinte légèrement rosée, qui devient un peu plus vive avec les filasses provenant des chanvres déposés dans une eau stagnante. Quant au lin, il conserve sa couleur primitive.

Un autre procédé, pour distinguer le lin et le coton, consiste à imbiber le tissu à essayer d'une dissolution saturée de sucre et de chlorure de sodium, à laisser sécher, puis à mettre le feu aux fils mis à nu de la trame et de la chaîne : les fils de lin se charbonnent avec une couleur grise ; ceux de coton prennent une couleur noire. (M. Chevallier.)

Les procédés suivis dans l'industrie pour le blanchiment des tissus seront exposés lorsque nous traiterons des applications de la chimie à la teinture.

PAPIER.

Historique. — L'introduction du papier, fabriqué d'abord avec du coton, ensuite avec des chiffons de toile, remonte, pour le sud-ouest de l'Europe, à l'arrivée des Arabes en Espagne et en Sicile; et, pour le sud-est, au temps des croisades. Ainsi, c'est de l'Orient que de deux côtés nous fut transmis ce procédé originaire de la Chine, où l'art de former les feuilles de papier avec des écorces d'arbre, du bambou, des vieux chiffons de chanvre ou de coton réduits en bouillie, remonte au commencement du IIe siècle de l'ère chrétienne. C'est entre les années 89 et 105 de J.-C. qu'on place l'invention du papier en Chine.

L'usage du papyrus (*fig.* 152), fabriqué en Égypte, cessa en Europe vers le IXe siècle, quand les relations commerciales de Venise, de Naples et de Sicile y introduisirent le papier de coton, dont on faisait grand usage en Orient et en Occident.

Fig. 152.

Au commencement du XIVe siècle, il existait à Fabriano, dans le Picenum, et à Colle, en Toscane, des fabriques de papier ayant des cours d'eau pour moteurs. Au commencement de ce siècle, Bodoni tirait le papier de ses belles éditions des fabriques de Fabriano.

La fabrication du papier en France remonte aussi au XIVe siècle. Les villes de Troyes et d'Essonnes sont les plus anciennement citées pour cette industrie. L'Allemagne commença à faire du papier vers la même époque; en 1390, il existait une fabrique à Nuremberg. L'Angleterre ne se livra que fort tard à la fabrication du papier, elle se le procurait en France.

A l'époque où l'art de fabriquer le papier fut introduit en Europe, on écrivait et l'on imprimait sur parchemin (peau de mouton), ou sur vélin (peau de veau). Pour entrer avantageusement en concurrence avec ces peaux, le papier dut offrir une grande solidité. Il fut donc fabriqué avec d'excellents chiffons de toile de chanvre et de lin; la pâte fut lentement triturée au moyen de pilons, et le papier, fabriqué par la main de l'ouvrier, fut ensuite fortement collé à la gélatine. Aussi ces papiers, durcis par la colle animale, ont conservé jusqu'à nos jours leurs qualités primitives.

En 1750, Baskerville, pour éviter les rugosités que les papiers offraient jusqu'alors, fit fabriquer, au moyen de formes d'un tissu plus serré, des papiers plus fins et plus favorables à l'impression. Sa belle édition du *Virgile*, 1757, imprimée en grande partie sur ce papier, où n'apparaissaient ni vergeures, ni pontuseaux, frappa l'attention d'Ambroise Didot, lequel engagea Johannot (d'Annonay) à fabriquer du papier semblable, auquel il donna le nom de *papier vélin*.

Jusqu'alors les chiffons étaient réduits en pâte à papier au moyen de pilons rangés en batterie. Ce moyen était lent, exigeait une force motrice considérable et occupait beaucoup de place. La Hollande, privée de cours d'eau et n'ayant que des moulins à vent pour moteurs, dut chercher la première à économiser une force aussi variable et aussi faible, qui mettait en mouvement les batteries de maillets. C'est dans ce pays que furent inventés, pour déchirer le chiffon, les cylindres armés de lames d'acier encore employés aujourd'hui, et dont nous donnerons plus tard la description sous le nom de *piles*. Les piles furent importées en France par Montgolfier, vers le milieu du siècle dernier. En 1799 furent faits, à Essonnes, dans la papeterie de François Didot, les premiers essais de la machine à papier continu, dont l'idée première est due à Robert, employé dans cette fabrique. Quelques feuilles de papier continu y furent obtenues, mais les circonstances fâcheuses où se trouvait la France à cette époque firent ajourner des essais aussi longs que dispendieux. Dès que la paix d'Amiens renoua les relations avec l'Angleterre, Didot fils, convaincu de l'avenir qu'avait une telle découverte, alla chercher en Angleterre ce qui manquait alors en France, des ingénieurs mécaniciens et des fabricants confiants dans l'avenir. Il s'associa à John Gamble, avec lequel il prit un brevet anglais en 1801. Après de longs essais et de grandes dépenses dans la papeterie Foudriner, à Dartfort, la fabrication du papier continu devint une des plus belles découvertes de notre siècle. Grâce à l'habileté du mécanicien Donkin, alors employé dans les ateliers de Hall, où furent fabriquées les pièces des machines qu'on venait de

mettre en activité chez les frères Foudriner, les difficultés qui jusqu'alors avaient empêché la complète réussite de cette machine si belle et si compliquée, furent vaincues ; et c'est en 1803 que Didot et Donkin parvinrent à la faire marcher régulièrement. Elle fut installée à Frogmore, dans le comté de Hertford. L'année suivante, une seconde machine perfectionnée fut montée à Two-Waters. En 1810, M. Berthe, ayant obtenu de Didot-Saint-Léger les plans et les instructions nécessaires pour prendre un brevet en France le 16 octobre 1811, mit à exécution cette belle invention française dans la fabrique de Saint-Roch, près Anet. En 1809, John Dickenson, à sa papeterie de Nash-Mill, près de Two-Waters, inventait un autre procédé pour fabriquer du papier continu au moyen d'un système d'aspiration opérant le vide dans un cylindre recouvert d'une toile métallique soutenue par des traverses ou *pontuseaux* de cuivre. Par l'aspiration exercée intérieurement dans ce cylindre tournant dans une *pile* remplie de pâte, où il plonge à moitié, la pâte s'applique aux parois de la toile et forme la feuille de papier, qui, détachée du cylindre à mesure qu'elle s'y forme, vient s'appliquer sur un autre cylindre recouvert d'un feutre, et devient continue.

Le système de cette machine, connue sous le nom de *Dickenson*, comme l'autre porte le nom de *Didot*, est de beaucoup inférieure à la machine plate, qui ne tarda pas à la supplanter entièrement, et arriva rapidement à son grand degré de perfection. Dès 1833, on obtenait à Sainte-Marie, sous la direction de M. Dida, des papiers mécaniques d'une beauté et d'une qualité qui n'ont guère été dépassées depuis (1).

FABRICATION DU PAPIER.

C'est avec des débris de tissus végétaux réduits en chiffons qu'on fabrique le papier ; après avoir été blanchis, les chiffons doivent être réduits à un état de division qui désagrége et réduit en filaments très-ténus les matières cellulosiques qui les constituent.

Le chiffon est acheté par les fabricants, trié en un petit nombre de sortes de prix fort différents et dont la désignation varie suivant les contrées. On distingue en général : le *chiffon blanc*, le *chiffon bulle*, le *chiffon commun*, ces trois sortes principalement composées de chiffons de toile, et enfin les *chiffons de couleur*, consistant en grande partie en chiffons de coton. A cela il faut encore ajouter les débris de cordage, les étoupes, les déchets de filature, dont, depuis la rareté du chiffon, on fait usage pour les fabrications les plus communes. A l'arrivée à la fabrique, chacune de ces sortes de chiffons est à son tour soumise à un classement entendu de manières très différentes suivant les fabriques, et qui comprend de quinze à quatre-vingts subdivisions. Cette opération porte le

(1) Nous avons emprunté cet historique au remarquable rapport présenté par M. Ambroise-Firmin Didot, au nom du XVIIe jury à l'Exposition universelle de 1851, à Londres.

nom de *délissage*. Chaque sorte est ensuite manipulée séparément jusqu'au moment de son emploi.

La première de ces manipulations est le *nettoyage à sec*. Le chiffon est placé dans un cylindre armé de dents, appelé *diable*, qui, mis rapidement en mouvement, le purge de la poussière et de la paille qu'il peut contenir, et le conduit dans le *blutoir*, sorte de cône garni de dents de bois à l'intérieur, et recouvert d'une toile métallique à travers laquelle passe la poussière. Dans ce blutoir, il est de nouveau agité et battu en tous sens, et ressort par l'autre extrémité, nettoyé et disposé à subir l'action du lessivage.

Pendant longtemps on exposait après ce nettoyage les chiffons en tas dans des caves, et on les arrosait de temps en temps. On élevait ainsi leur température et l'on déterminait dans leur masse une espèce de fermentation (*pourrissage*) qui durait trois semaines. On agissait ainsi sur les fibres des tissus, et l'on disposait le chiffon à cette division qui est nécessaire pour sa transformation en pâte à papier; mais cette fermentation, lorsqu'on ne la modérait pas à temps, avait l'inconvénient d'altérer la pâte et d'ôter du nerf au papier. Maintenant on ne fait plus pourrir les chiffons.

Cette opération est remplacée par un lessivage méthodique qui a lieu dans de grandes cuves à double fond. On imprègne les chiffons d'une lessive de chaux ou de soude dans différentes proportions, suivant les qualités des matières employées, et qui, pour la soude, peuvent varier de 6 à 10 kilogrammes pour 500 kilogrammes de chiffons. Lorsque les chiffons sont bien pénétrés par la lessive, on dirige à la surface de celle-ci un jet de vapeur qui la force à monter par un tuyau central sur le sommet du cuvier, d'où elle se répand sur la masse en l'arrosant uniformément. Les chiffons soumis pendant cinq ou six heures à ce lessivage sont débarrassés ainsi de tout ce qu'ils pouvaient contenir de soluble dans l'eau et les alcalis.

L'ancienne lessive à cuvier ouvert ne suffisant plus, on a essayé des cuviers fermés; puis d'énormes cuviers cylindriques tournants, inventés par MM. Planche et Rieder; enfin, d'après une idée de M. Donkin, on a construit des sphères de tôle assez fortement rivées pour supporter une pression de quelques atmosphères. Ces sphères sont placées sur deux supports et peuvent tourner facilement. A l'intérieur se trouve une palette de tôle dont le mouvement sert à élever, développer et brasser les chiffons entassés par un grand trou situé perpendiculairement à l'axe de rotation. Dans ces énormes chaudières sphériques on peut agir à chaque cuvée jusque sur 1000 kilogrammes de matière. Une large ouverture, suffisante pour laisser passer un homme, est pratiquée au flanc de la machine, perpendiculairement à l'axe de rotation, et, quand on veut la remplir, on tourne ce trou vers le plafond, on ouvre une trappe, et l'on fait descendre doucement les chiffons dans la chaudière, où on les répartit également. Cela fait, on y verse la lessive préparée, qui s'élève dans la

sphère assez haut pour ne laisser libre qu'un quart environ de sa capacité; on ferme les ouvertures, et l'on fait arriver un courant de vapeur dont la tension atmosphérique, et par conséquent le degré de chaleur, doit varier selon les matières qu'il faut traiter. Pour les matières filamenteuses qui n'ont subi encore aucune préparation, il faut aller jusqu'à 3 atmosphères et 133° de chaleur. C'est ainsi qu'on a pu désagréger les filasses, les écorces, et même, en poussant jusqu'à 7 atmosphères, la paille dont on a essayé de faire des pâtes à papier commun. Une fois la sphère remplie de chiffons, de lessive et de vapeur, on referme avec soin toutes les ouvertures, et on la met en mouvement, mais lentement et sans secousse, à raison de soixante à quatre-vingts tours par heure. Pendant cette rotation, les matières à lessiver sont mises en contact avec le liquide bouillant et maintenues à une température élevée par une émission répétée de vapeur. Chaque cuvée est de six à huit heures environ; on la termine par un rinçage à l'eau pure. Les chiffons, bien nettoyés, sont empilés dans de grands coffres à double fond qu'un système de wagons roulant sur un chemin de fer intérieur porte vers des salles où se fait, dans un appareil nommé *pile*, une opération qui varie, selon le système de blanchiment que l'on veut employer, en *effilochage* ou *défilage*.

La *pile* (A A, *fig.* 153) se compose d'une boîte ovale généralement de

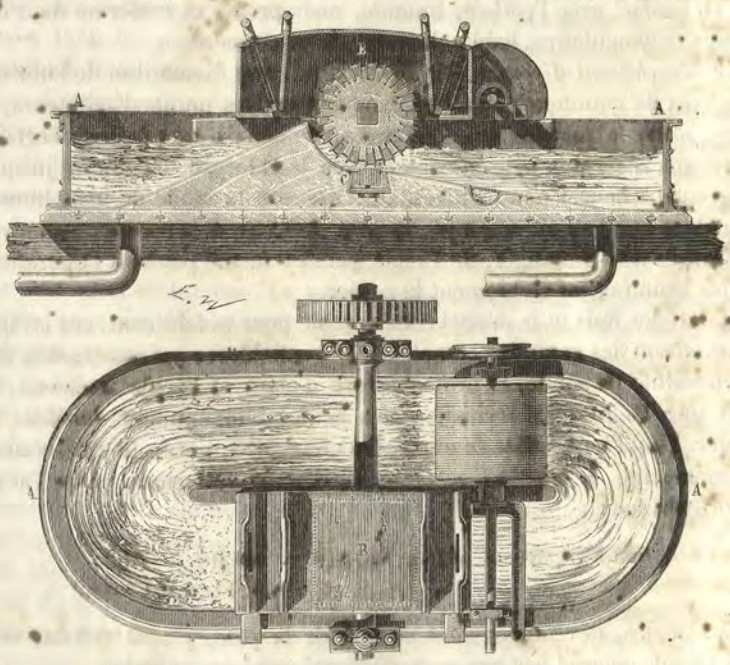


Fig. 153.

fonte, de bois, ou même de pierre, dans certains pays. Une cloison, autour de laquelle s'établit la circulation du chiffon, la refend dans une

partie de sa longueur. L'un des côtés de la cloison est occupé par un cylindre de bois ou de fonte B, garni de lames d'acier suivant ses génératrices. Un levier permet de rapprocher plus ou moins ce cylindre d'une pièce fixe C, appelée *platine*, laquelle est formée d'un faisceau de lames d'acier placées obliquement par rapport aux lames du cylindre. Pour empêcher la projection causée par la force centrifuge, le cylindre est recouvert d'un chapiteau de bois. Des châssis, placés dans l'intérieur du chapiteau et garnis de toile métallique, permettent la sortie de l'eau sale, qui est constamment remplacée par de l'eau pure. Un sabliet placé à la partie inférieure recueille les matières lourdes.

Si le chiffon doit être ensuite blanchi au chlore gazeux, on se borne à *effilocher* le chiffon, c'est-à-dire à le réduire en filaments assez longs pour qu'il puisse subir les lavages subséquents. S'il est destiné à être blanchi directement ou à être employé sans blanchiment, on le *défile*, c'est-à-dire que l'on pousse l'opération plus loin, sans toutefois désagréger la matière. Elle est alors à l'état de *défilé* ou *mi-pâte*, et propre à être blanchie.

Blanchiment. — Le *blanchiment au chlore*, employé spécialement pour les chiffons très-durs et pour les chiffons de couleur, s'opère par des procédés très-divers qui consistent tous essentiellement à amener le gaz en contact avec l'*effiloché* humide, mais pressé et renfermé dans des caisses rectangulaires, habituellement de maçonnerie.

Le *blanchiment direct* se fait au moyen d'une dissolution de chlorure de chaux du commerce. Il a lieu dans des cuviers munis d'agitateurs, et dure, selon la matière que l'on traite, de deux à cinq heures. Certains fabricants laissent la pâte en contact avec le chlorure décolorant jusqu'à vingt-quatre heures consécutives. Quel que soit le mode de blanchiment au chlore que l'on ait employé, la pâte doit être débarrassée, au moyen de lavages très-prolongés, de l'acide qui s'est formé pendant l'opération, et qui brunirait infailliblement le papier.

Malgré les frais et le déchet considérable pour le fabricant, ces lavages seuls offrent des garanties complètes. Les antichlores préconisés, tels que l'hyposulfite de soude, le protochlorure d'étain et l'acide arsénieux, ne font que faciliter la formation des acides éminemment nuisibles au papier. Ainsi l'hyposulfite de soude, $NaO,S^2O^2,5HO$, met en liberté, comme le représente la réaction suivante, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique :

$$NaO,S^2O^2,5HO + 4Cl = NaO,SO^3 + SO^3,HO + 4HCl.$$

(MM. Fordos et Gélis.)

Ces acides, développés ainsi au sein de la pâte, y sont retenus avec une grande énergie par une sorte d'affinité spéciale capillaire.

Le blanchiment étant amené au degré désiré, et toutes les traces de chlore ayant disparu, le *défilé* est porté à d'autres piles dites *raffineuses*, et qui ne diffèrent des autres que par le plus grand nombre de lames

d'acier. La pâte est alors dans l'état nécessaire pour la fabrication du papier. Elle contient, pour 1000 litres, environ 40 kilogrammes de matière sèche, et peut être convertie en *feuilles* par les procédés que nous allons décrire. Cependant le papier qui en résulterait, propre à beaucoup d'usages, à l'impression surtout, ne pourrait servir à l'écriture sans avoir subi l'opération du collage, qui a pour but d'ôter au papier sa porosité, et de faire en sorte que l'encre reste à sa surface.

Le collage s'opère sur le papier confectionné ou sur la pâte : dans le premier cas, on plonge, ainsi que nous le verrons tout à l'heure, les feuilles une fois faites dans une dissolution spéciale, et on les met à sécher; l'autre mode de collage s'applique au papier mécanique : alors la colle est introduite dans la pâte même et pendant qu'elle se trouve encore dans la raffineuse. Dans l'origine, on collait les papiers mécaniques avec une cire préparée à cet effet. Plus tard, on a remplacé la cire par un savon résineux plus économique, que l'on fixe dans la pâte avec de l'alun ou du sulfate d'alumine. On peut ajouter au savon résineux de la fécule de pomme de terre, afin de donner aux papiers plus de fermeté. Pour coller 40 kilogrammes de pâte, on emploie environ 20 à 24 litres de colle résineuse. En même temps que la colle, on introduit dans la pile les substances qui doivent servir à l'azurage ou à la coloration de la pâte. L'azur des papiers communs est généralement composé de bleu de Prusse. Pour les papiers à lettres et les autres papiers fins, on emploie d'habitude l'outremer.

Les diverses colorations du papier sont fondées sur deux méthodes principales : elles sont produites, soit par une teinture végétale (garance, bois de Campêche, etc.), soit par l'introduction de différents sels qui donnent par double décomposition naissance à des sels insolubles colorés. Le papier rose, par exemple, est généralement coloré par un extrait de bois de Brésil; le principe colorant est fixé sur la pâte par un mordant (alun ou sulfate d'alumine). La nuance jaune s'obtient ordinairement par l'emploi successif du chromate de potasse et de l'acétate de plomb, qui, se décomposant dans la pâte, produisent du chromate jaune de plomb et de l'acétate de potasse.

Le papier est fabriqué soit à la cuve, soit à la mécanique. Dans la *fabrication à la cuve*, la pâte, convenablement délayée, remplit une grande cuve de bois. Un ouvrier, qu'on appelle *ouvreur* ou *puiseur*, tient en main un cadre de bois carré, soigneusement assemblé aux angles, maintenu par de petites traverses de bois appelées *pontuseaux* et garni d'une toile métallique. Cette toile est d'un tissu très-fin quand on veut obtenir du papier *vélin*. Le puiseur plonge ce châssis, nommé *vergeure* ou *forme*, dans la cuve : en le retirant, il lui imprime avec adresse un mouvement d'oscillation dans deux sens perpendiculaires, de manière à étaler uniformément la pâte sur toute la surface de la vergeure et à faire écouler l'eau.

Pour le papier *vergé*, la toile métallique n'est pas d'un tissu *croisé*.

Elle se compose simplement de fils de cuivre juxtaposés dont chacun produit dans la feuille de papier une marque claire. Les divers filigranes, dessins ou légendes que l'on veut imprimer en clair dans la feuille sont produits également par des fils de laiton qui tracent les contours désirés.

L'épaisseur du papier est déterminée par celle de la *couverte*, cadre mobile s'appliquant à la forme. L'ouvreur enlève alors la couverte et passe la forme à un second ouvrier, nommé *coucheur*, qui la renverse sur un feutre où la feuille reste attachée. Une seconde feuille faite de même, et soutenue par un second feutre, est placée sur la première, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ait formé une pile d'une hauteur variable, suivant le format, qui est portée sous la presse, et pressée de manière que les feuilles prennent une certaine consistance et puissent être détachées des feutres par un troisième ouvrier, nommé *leveur*. Celui-ci les superpose par pincées ou *pages*, en ayant soin d'éviter les plis. Ces *pages* attendent, étendues sur des cordes, l'opération du collage.

Le collage a lieu en trempant quelques feuilles à la fois dans une dissolution chaude de gélatine à un degré de concentration convenable (35 à 40 grammes par litre). Il est important de se débarrasser autant que possible de la chondrine, qui produirait des taches. Ce collage diffère de celui des papiers à la mécanique, où la colle a été jointe à la pâte, en ce qu'il n'est que superficiel, comme on peut s'en assurer en grattant la surface d'un papier à la forme. Le papier ainsi collé est de nouveau mis sous la presse pour en extraire l'excédant de colle, puis étendu feuille à feuille. Pour lui donner ensuite l'apprêt désirable, le papier à la forme, ne devant en général pas être glacé, est soumis plusieurs fois à une forte pression sous la presse hydraulique ; on change chaque fois l'ordre des feuilles, et l'apprêt est ainsi produit par le frottement successif des surfaces les unes contre les autres. Le papier est alors mis en rames, après une révision sévère destinée à faire rejeter toutes les feuilles sales ou imparfaites. Malgré le grand développement pris par la fabrication à la machine, le procédé de la cuve, qui a été l'origine de la papeterie, est encore beaucoup employé, surtout pour les papiers destinés aux actions, aux billets de banque, aux registres, et en général pour ceux dans lesquels on désire avoir une marque spéciale. Son principal avantage sur le papier à la mécanique provient de ce qu'étant fait feuille à feuille, il a subi un retrait égal dans tous les sens, et n'a pas éprouvé la traction considérable à laquelle est soumis dans sa longueur le papier fabriqué par la machine. En outre, on fait en général ce papier avec des chiffons de premier choix, ce qui lui a conservé encore aujourd'hui une réputation de supériorité qui, comme on le voit, n'est pas absolue. Le papier à la machine, quand il est fabriqué avec du chiffon de même qualité, et sans réaction nuisible, est d'un emploi aussi sûr, et est aussi beau que le meilleur papier à la cuve.

Fabrication à la machine. — Dans la fabrication à la machine on a

cherché, autant que possible, à se rapprocher de la fabrication à la cuve. Au lieu de coucher les feuilles sur des feutres séparés et superposés, on a songé à les détacher sur un feutre continu où elles seraient pressées et levées successivement. C'est cette donnée que réalise parfaitement, après bien des perfectionnements successifs, l'ingénieuse machine employée aujourd'hui, qui, sans le secours de l'homme, transforme en quelques instants la pâte en une feuille faite et séchée, et même, grâce à la machine à couper, coupée au format voulu.

La pâte arrive d'abord dans deux grands réservoirs pouvant contenir chacun la matière nécessaire à la confection de 300 kilogrammes de papier sec; ce qui représente 25 mètres cubes de pâte. Un agitateur tourne sans cesse et brasse la pâte en régularisant sa densité. Dans les premiers temps où cette machine était employée, la pâte se rendait directement de la cuve sur la grande pièce appelée *sablier;* mais on ne pouvait remédier à la pression exercée par le liquide lui-même, ni égaliser un écoulement commençant avec 3 mètres de pression et se terminant avec 3 centimètres; on remédie actuellement à ce défaut par un grand nombre de régulateurs. On emploie entre autres un petit cuvier régulateur, également muni d'un agitateur à rotation constante, dans lequel on fait arriver la pâte; du cuvier régulateur la pâte s'engage dans un canal ouvert débouchant sur un réservoir large de 2 mètres environ. Ce canal reçoit en même temps les eaux de fabrication provenant de l'égouttage de la pâte, résidu autrefois perdu et contenant encore une très-grande proportion de fibrilles utilisables : cette eau se mêle à la pâte et la rend moins épaisse. Au fond du canal, qui a tout au plus 3 centimètres de profondeur, sont disposées, de distance en distance, des lamelles de cuivre légèrement couchées à contre-courant, qui arrêtent au passage tous les sables, graviers et autres corps lourds que la pâte renferme quelquefois.

La partie large du sablier est également recouverte de ces lames qui se chargent des impuretés lourdes; les impuretés légères sont retenues par deux tamis à lames de cuivre, nommés *épurateurs*, entre lesquels la pâte est contrainte successivement de passer; là s'arrêtent les petits morceaux de bois, morceaux de caoutchouc et de baleine et autres corps légers et colorés qui ont été apportés par les eaux, qui ont pu se détacher des wagons ou des instruments avec lesquels les chiffons et les défilés ont été maniés. Ces sabliers et ces tamis sont des pièces très-importantes pour la pureté du papier. Au sortir des épurateurs, la pâte descend, par une cascade habilement ménagée, sur un tablier de cuir qui la conduit à une longue toile métallique sans fin, remplaçant l'ancienne forme. Cette partie de la machine se nomme *table de fabrication;* en effet, c'est la pièce essentielle. Elle se compose d'une toile sans fin de 3 mètres de course environ, marchant d'un mouvement lent et strictement réglé, sur de petits cylindres de cuivre juxtaposés les uns aux autres, et qui la maintiennent parfaitement rigide et horizontale : un

appareil formé de tiges verticales oscillantes soutient la table et l'agite doucement, comme le leveur agitait la forme. La pâte, passant sous deux règles de cuivre qui déterminent son épaisseur, arrive sur la toile, où elle est maintenue de chaque côté par des courroies de caoutchouc appelées *courroies-guides*, car elles maintiennent rectilignes ce que les conducteurs de machines à papier nomment les *rives* de la feuille. L'eau s'égoutte peu à peu au travers de la toile, l'oscillation unit les fibrilles de la pâte, et, à l'extrémité de la toile sans fin, le tissu, qui n'est déjà plus pâte et qui n'est pas encore papier, est assez consistant pour que les *courroies-guides* puissent l'abandonner à lui-même. On peut encore activer la prise de la pâte en plaçant sous la toile métallique une longue caisse dans laquelle on fait le vide par différents moyens. L'appareil le plus anciennement usité remonte à 1826, et a été introduit par M. de Canson. Il consiste en trois fortes pompes de cuivre qui aspirent l'air dans cette caisse, le raréfient par conséquent sous la toile, et produisent ainsi un appel de l'eau de la pâte à travers les pores de la toile métallique. Plus récemment, on a proposé un appareil allemand dû à M. Kauffmann, où le vide provient d'une succion produite par l'écoulement même de l'eau de la pâte. La feuille ainsi constituée, il n'y a plus qu'à la sécher. Pour cela elle va s'engager, toujours soutenue par la toile métallique, entre deux cylindres garnis de feutre, maintenus humides, pour ne pas déchirer la feuille qui se forme. Au sortir de ces deux cylindres, cette feuille est assez forte pour quitter la toile, et, s'appuyant sur un drap sans fin nommé *feutre-coucheur*, passe entre deux cylindres ou presses métalliques. Ces presses sont suivies d'une ou deux de même forme qui continuent à exprimer graduellement l'humidité. Le papier, à la dernière presse, contient encore 55 pour 100 d'eau. Là s'est arrêtée pendant longtemps la fabrication à la machine. Le papier venait encore humide s'enrouler sur un dévidoir d'où on le portait à l'étendoir, et on le traitait dès lors comme le papier à la forme. Maintenant, au sortir de la dernière presse, le papier s'engage autour de cylindres creux intérieurement chauffés par un courant de vapeur. Ces cylindres sont au nombre de quatre à six. Le papier, quand il les quitte pour venir s'enrouler sur des rouleaux, est complétement sec. A la machine à papier vient, comme nous l'avons dit, s'annexer une machine spéciale nommée *coupeuse*, qui réduit le papier aux formats que l'on désire obtenir, et que l'on varie à l'infini.

La plus grande partie du papier employé pour l'impression, les papiers à lettres, à tenture, et la maculature destinée aux emballages, sont fabriqués à la machine.

La France compte environ 250 fabriques dans lesquelles fonctionnent près de 350 machines. La production annuelle s'élève à 80 millions de kilogrammes de papiers de toutes sortes. En Angleterre, elle monte à 100 millions. Ces 180 millions suffisent à la consommation de 64 millions d'habitants. Les États-Unis, avec une population de 28 mil-

lions d'âmes, emploient annuellement 200 millions de kilogrammes de papier. Cette énorme proportion est due en partie au développement des journaux.

La production des chiffons est loin de suffire à de tels besoins, qui ne feront que croître chaque année. Aussi se préoccupe-t-on vivement de l'application à la fabrication du papier de différentes matières textiles, telles que l'alfa, le palmier nain, le sparte, le bananier, la paille, etc. Il existe à la papeterie du Marais des échantillons extrêmement remarquables de fabrication de ce genre. Mais les prix de revient sont tels, que la question est loin d'être résolue, au moins pour les sortes fines, où l'on cherche une grande perfection. On a recours aussi à l'emploi de substances minérales, telles que le sulfate de chaux, le sulfate de baryte, le sulfate de plomb, la craie, le kaolin. Le papier où ces matières sont employées dans des proportions un peu élevées est d'une mauvaise qualité. Il est sans consistance, et présente un poids peu en rapport avec sa qualité. Les bonnes fabriques n'usent de cette ressource que pour des papiers spéciaux, tels que le papier à sucre et à chandelles.

Nous extrayons du *Dictionnaire universel du commerce* les renseignements suivants sur quelques espèces de papiers que l'on rencontre dans le commerce :

Papier dit pelure d'oignon. — Ce papier, nommé ainsi à cause de son extrême minceur, est fabriqué avec du chiffon dur. Il est très-blanc, très-mince, très-souple, d'une pâte très-fine. On le découpe de différentes manières, soit au moyen de ciseaux très-fins, soit à l'aide d'emporte-pièce, qui lui communiquent toutes sortes de dessins. Le papier auquel on a fait subir ces découpures sert à couvrir les boîtes de bonbons, divers objets de luxe, etc. ; on en couvre les gravures, les lithographies, les étoffes d'or, d'argent ou brodées, les objets d'un grand prix, etc. Les plus beaux qui se fabriquent en France viennent d'Annonay, d'Angoulême et d'Auvergne (vallée de Thiers et de Clermont-Ferrand).

Papier serpente. — Ce papier est sans colle et excessivement mince. Blanc, il sert à couvrir les gravures. De couleur, en toutes nuances, il est destiné à fabriquer les fleurs. La papeterie du Souche et la papeterie d'Essonnes excellaient toutes deux dans cette fabrication ; mais, depuis quelques années, les fabricants allemands envoient en France des *serpentes* à des prix tellement bas, que presque toutes les manufactures françaises ont dû renoncer à cet article.

Papier joseph, ou papier de soie (dit communément dans le commerce *carré mou*). — Le nom de *joseph* lui vient de celui de son inventeur, Joseph Montgolfier. Ce papier est fort en usage chez les doreurs, les confiseurs, etc. ; on le tire des nombreuses petites papeteries de l'arrondissement de Thiers et d'Ambert, qui, seules, se livrent à cette fabrication.

Papier brouillard ou demoiselle. — Ce papier est fait avec les filets de

pèche; il est de nuance rougeâtre ou noire. Il se fabrique à Pont-Audemer, en Alsace et à Essonnes.

Papier à filtre. — Ce papier n'est pas collé; il est plus ou moins blanc, plus ou moins consistant; il a le même format que celui qui est destiné à l'impression. Aucune fabrique ne fait spécialement cette sorte de papier, qui est d'un emploi très-limité. On fabrique en Suède un papier à filtre supérieur à celui de tous les autres pays. On le fait en hiver, et on le sèche par un temps de gelée. L'eau qu'il contient se congèle avant de s'évaporer et le rend très-poreux. Cependant il conserve assez de résistance pour laisser passer les liquides et retenir les substances qui y sont en suspension. Ce papier ne contient aucune matière soluble, et ne laisse, après la combustion, que $\frac{1}{1000}$ de son poids. C'est du moins la fraction que Berzelius, dans ses analyses, avait l'habitude de déduire pour le poids d'un filtre incinéré.

Papier de Chine. — On fabrique ce papier dans le Céleste-Empire, avec l'écorce du *kou-chou*, qui est une espèce particulière de bambou. Ce papier, pour être de bonne qualité, doit être fin, d'un jaune tant soit peu gris, et présenter en outre une surface très-unie. Ce papier a un verso et un recto. Le verso, ou l'envers, a beaucoup plus de parties filamenteuses et pelucheuses, ainsi que de petites lignes concaves ou convexes, que le recto. Ce papier n'est remarquable qu'à cause de l'excellence de sa pâte pour la gravure et la lithographie ; il est le seul qui reproduise avec une parfaite netteté et une grande exactitude le travail du dessinateur et du graveur. Il nous arrive directement de Canton, et beaucoup aussi par la voie de Londres.

MM. Breton frères, dans le département de l'Isère, font des papiers analogues qui rivalisent en qualité avec les papiers chinois.

Papier de couleur. — Les beaux papiers de couleur en pâte, que les libraires emploient pour la couverture des livres, et qui servent aussi pour le dessin, le pastel, la cartonnerie, la confiserie, etc., sortent des fabriques d'Annonay, Rives et Essonnes. Parmi les papiers de couleur, les papiers dits d'*affiches* jouent un rôle très-important, car ils représentent la moitié au moins de cette production. Ces papiers se font généralement de six nuances : jaune, rose, vert, bleu, chamois et lilas. Ils sont très-minces, mais parfaitement collés, de manière à pouvoir résister à la pluie et au soleil.

Papier d'emballage et papier à sucre. — Un grand nombre de petites fabriques s'occupent de la fabrication du papier d'emballage; les sortes en sont extrêmement variées. La Normandie, l'Auvergne et le Dauphiné en fournissent de grandes quantités. Le papier à sucre se fabrique près d'Orléans, à Ceranceaux, et dans la Provence.

Papier goudron. — C'est un papier fabriqué avec des cordes goudronnées, et qui a aujourd'hui un immense emploi pour l'emballage et plusieurs autres applications. Les meilleurs sortent des fabriques de Pont-Audemer, Saint-Sulpice-lez-Doullens, Troyes, Dreux et Essonnes. Depuis

quelques années ces papiers, recouverts d'une couche de goudron minéral ou végétal, sont d'un immense emploi pour la couverture des hangars et des ateliers.

Papiers colorés, marbrés ou maroquinés. — Ces papiers, employés spécialement pour la reliure des livres et pour le cartonnage, doivent être forts, épais et bien collés. Annonay possède deux fabriques de ce papier. Ceux qui sont fabriqués en Bavière, à Aschaffenbourg, sont très-estimés. La reliure emploie une grande quantité de ces papiers.

Papiers à calquer. — Les papiers à calquer sont transparents. On en connaît trois sortes : le *papier huilé*, le *papier verni* et le *papier végétal*. Le *papier huilé* est le moins cher. C'est un papier qui est recouvert d'une couche d'huile de noix et de térébenthine. Le *papier verni* est recouvert d'une couche mince, résineuse, très-cassante. Il est particulièrement consacré à la peinture orientale. On en prépare de fort beau à Paris. Le *papier végétal* est, sans contredit, le meilleur papier à calquer; il est transparent, ne jaunit pas et ne tache pas le dessin ni le papier; il a le défaut de présenter beaucoup de difficultés au lavis. C'est le plus cher des papiers à calquer. Les meilleurs sortent des fabriques d'Annonay et de Saint-Marcel. Ce papier est fabriqué avec un chanvre spécial que l'on tire du Berry et de Bologne.

Papier de paille. — Plusieurs brevets d'invention ont été pris pour la fabrication du papier de paille, depuis des indications données il y a quarante-cinq ans par Armand Séguin. Ce papier est jaunâtre, avec des filaments blancs et bruns ; la pâte n'en est pas égale; en le pliant, en le pressant sur le pli, il se fendille et se déchire bien plus facilement que celui de chiffon. Il est employé par la mercerie, la quincaillerie et la bimbeloterie, pour envelopper les menus objets. Ce papier se fabrique sur tous les points de la France où la paille est à bon marché, et principalement à Saint-Denis, près Paris; dans les environs de Limoges, dans la Normandie, dans l'Isère et dans la Drôme.

Papier pour aiguilles. — Ce papier se prépare avec une pâte très-fine. On le met en petits cahiers satinés, et on lui donne une couleur bleuâtre foncée. On fabrique ce papier en Normandie.

Papiers de sûreté. — Ces papiers sont fabriqués comme tous les autres; ils n'en diffèrent qu'en ce qu'on ajoute à la pâte quelques substances qui leur communiquent une couleur, quand on fait agir sur eux quelque agent chimique pour en enlever l'écriture. On sait, du reste, qu'il n'existe encore aucun papier qui mérite véritablement le nom de *papier de sûreté*, malgré les efforts de toutes sortes qui ont été faits et les prix nombreux qui ont été proposés à ce sujet par le gouvernement.

Papier timbré. — Le papier timbré, dont l'usage remonte au règne de Justinien, est fabriqué encore aujourd'hui à la main et collé à la gélatine. La trituration de la pâte s'était faite jusqu'à ce jour par l'ancien procédé des maillets ; mais, depuis 1860, l'emploi du cylindre est auto-

risé pour cette trituration. La fourniture du papier destiné au timbre atteint le chiffre de 1 million.

Carton. — On distingue deux espèces de cartons : le *carton de collage* et le *carton de moulage*.

Le carton de collage s'obtient en collant les unes sur les autres plusieurs feuilles de papier, suivant l'épaisseur et la force de résistance que l'on veut obtenir. On n'emploie que des feuilles blanches, si l'on veut fabriquer des cartons de premier choix pour les plans, les dessus, les cartes de visite, etc. Dans le cas contraire, on place au milieu des feuilles brunes ou grises, dites *papier de ventre*. Les feuilles ainsi collées, on les soumet en masse à l'action progressive de la presse, à mesure que la colle sèche. On enlève alors les bavures, on porte les feuilles à l'*étendoir*, et, lorsqu'elles sont sèches, on les remet en presse pour les rendre parfaitement planes. On les passe ensuite au laminoir entre deux plaques de zinc. Le carton est alors propre à être livré au commerce. Quand on veut le glacer et le lustrer, on étend de chaque côté un peu de savon, et l'on frotte à la main ou à la machine avec un caillou nommé *lissoir*.

Le carton anglais, connu sous le nom de *bristol*, n'est, quelle que soit son épaisseur, qu'une feuille de papier à la cuve faite avec les plus belles espèces de chiffons, auxquelles on ajoute une proportion assez considérable de kaolin.

Le *bristol français* n'est qu'un carton de collage de feuilles blanches laminées avec soin.

Pour préparer le carton de moulage, on se sert de vieux papiers de chiffons grossiers, de bouts de cordages, de rognures de laine, de débris de carton, et enfin de tous les rebuts de papeterie, que l'on fait pourrir, afin de les débarrasser des matières étrangères ; on broie ensuite la pâte à l'aide de meules verticales, tournant dans une auge. La pâte ainsi préparée est mise en feuilles à l'aide d'une forme composée d'une toile métallique tendue dans un châssis.

On obtient encore une troisième espèce de carton en collant sur chacune des faces d'une feuille de carton de moulage une feuille de papier blanc, ce qui la rend plus propre et moins cassante.

Carton-pierre. — Le carton-pierre, employé depuis quelques années dans certains *moulages*, est formé avec de la pâte à papier, une dissolution de gélatine, du ciment, de l'argile et de la craie.

Carton bitumé. — Le carton bitumé, qui remplace avec avantage, surtout pour les constructions légères, les tuiles, l'ardoise ou le zinc, et qui résiste également au froid et à la chaleur, est composé d'une espèce de feutre de laine recouvert, d'un seul côté ou des deux côtés, d'une composition dont la base est le brai de goudron de houille, qui, appliqué à chaud, s'incorpore dans le carton et le transforme en une sorte de cuir que l'on sable ensuite en le passant au laminoir. Il ne brûle que difficilement et ne s'enflamme pas.

Papiers verrés et émerisés. — On se sert, pour préparer les papiers verrés et émerisés, de feuilles de papier à registre que l'on recouvre, à l'aide d'une brosse, d'une couche de colle chaude et convenablement liquide; sur ce papier, qui est encollé diversement, selon la finesse des produits qu'on veut obtenir, on répand une couche de poudre de verre ou d'émeri, en se servant d'un tamis et en ayant soin de projeter également de la poudre sur toute la feuille. Celle-ci, ainsi recouverte, est secouée légèrement afin que la portion de la poudre qui n'a pas été fixée par l'encollage tombe; le papier est étendu sur des cordes. Après sa dessiccation, il est redressé; puis il reçoit une deuxième couche de colle servant à fixer la poudre qui, sans cela, n'adhérerait pas d'une manière convenable au papier. Ainsi encollé, il est séché, redressé, coupé, marqué et compté, pour être livré au commerce. Le séchage a une influence marquée sur les qualités de papier à polir : en effet, s'il est séché trop promptement, il devient roide et cassant; s'il est séché trop lentement, la colle s'altère, et la poudre se détache alors facilement du papier.

Parchemin végétal. — Le papier non collé, maintenu pendant quelques instants dans de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et à une température de 15°,5, se convertit en une substance qui présente une grande analogie avec le parchemin ordinaire, et qui a reçu le nom de *parchemin végétal*. Cette nouvelle substance est translucide, tenace, souple et imperméable à l'eau. Dans cette réaction, le papier n'a subi aucune altération dans sa composition chimique, ainsi que l'a démontré M. Hofmann, qui admet que cette modification du papier est un simple changement moléculaire qui s'est produit dans ses éléments, et semblable à celui qui se manifeste lorsque les matières cellulosiques sont changées en dextrine sous l'influence prolongée de l'acide sulfurique.

Le parchemin végétal est susceptible de recevoir les mêmes applications que le parchemin ordinaire.

PYROXYLINE.

PYROXYLE, POUDRE-COTON, FULMI-COTON.

L'amidon mis en contact avec plusieurs fois son poids d'acide azotique très-concentré se dissout rapidement; l'eau précipite de cette dissolution une matière blanche, pulvérulente, insipide, à laquelle Braconnot a donné le nom de *xyloïdine*.

Si l'on abandonne à elle-même la solution azotique d'amidon, elle cesse bientôt d'être troublée par l'eau; la xyloïdine qu'elle contient se

transforme en un acide particulier, très-soluble, déliquescent, qui ne contient pas d'azote, et au bout de quelques semaines de contact avec l'acide azotique, cet acide déliquescent disparaît lui-même et se trouve remplacé par de l'acide oxalique qui se dépose sous la forme de beaux prismes incolores. L'eau mère qui les surnage contient une quantité considérable d'acide hypo-azotique (PELOUZE). Ainsi l'amidon, sous l'influence d'un excès d'acide azotique concentré, se change successivement, à la température ordinaire, en xyloïdine, en un acide déliquescent et en acide oxalique. La xyloïdine est azotée; on peut la considérer comme de l'amidon qui a échangé une certaine quantité d'eau contre les éléments de l'acide azotique : c'est, en quelque sorte, un azotate d'amidon; aussi est-elle très combustible.

Selon Braconnot, les matières cellulosiques, traitées à chaud par l'acide azotique concentré, s'y dissolvent et donnent une liqueur dans laquelle l'eau précipite une matière identique avec la xyloïdine. Cette matière n'a pas été analysée. Si, comme l'a fait M. Pelouze en 1838, au lieu de dissoudre les matières cellulosiques (coton, chanvre, lin, papier, etc.) dans l'acide azotique monohydraté, on les immerge pendant quelques minutes dans cet acide, et si on les retire ensuite pour les laver à grande eau, on obtient une matière qui a conservé la forme même des matières cellulosiques, et qui est d'une excessive combustibilité. Cette matière, qui n'a été examinée d'une manière bien suivie que dans ces derniers temps, et dont l'analyse élémentaire restait à faire, avait été confondue avec la xyloïdine de Braconnot.

Vers la fin de 1846, M. Schœnbein annonça qu'il avait trouvé une nouvelle poudre beaucoup plus énergique que la poudre à canon; mais il n'indiqua ni sa nature, ni son mode de préparation; il se borna à signaler les effets balistiques de cette matière inflammable, à laquelle il donna le nom de *poudre-coton*.

Plusieurs chimistes, et particulièrement M. Otto, à Brunswick, crurent voir dans la découverte de M. Schœnbein l'application d'une matière déjà connue; ils annoncèrent que le produit de l'imprégnation des matières cellulosiques (coton, papier, etc.) par l'acide azotique monohydraté brûlait dans les armes comme une véritable poudre, et ils émirent en conséquence l'opinion que le coton-poudre de M. Schœnbein n'était autre chose que cette matière même. On examina avec plus de soin cette substance inflammable, et l'on reconnut qu'elle différait par ses propriétés et par sa composition de la xyloïdine, et qu'elle constituait une substance particulière pour laquelle on proposa le nom de *pyroxyle* ou *pyroxyline*.

Quelques mois après, M. Schœnbein rendit publique la préparation de la poudre-coton. Son procédé consiste à plonger pendant quelques instants le coton cardé dans un mélange d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique. Il fournit un produit en tout point identique avec la pyroxyline. L'addition de l'acide sulfurique à l'acide azotique mono-

hydraté, très-utile, nécessaire même au point de vue économique et industriel, n'apporte pas de modification dans les propriétés, la composition et le rendement de la pyroxyline.

Quelques mois avant que M. Schœnbein ait fait connaître la modification qu'il apportait au mode de préparation du coton-poudre, modification consistant dans l'emploi du coton cardé au lieu du coton tissé, et dans l'addition de l'acide sulfurique à l'acide azotique, M. Knopp et après lui plusieurs autres chimistes, avaient déjà proposé l'usage d'un pareil mélange.

Dans ces derniers temps, il a été démontré, par des expériences précises, que l'acide azotique fumant, en réagissant sur les matières cellulosiques, engendre une série de produits distincts dont la constitution s'éloigne entièrement de celle des corps qui sont produits par l'action du même acide sur divers composés organiques, tels que la benzine, la naphtaline, l'hydrate de phényle, l'acide benzoïque, etc., dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par le même nombre d'équivalents d'acide hypo-azotique. Dans la réaction qui nous occupe, la matière cellulosique perd successivement plusieurs équivalents d'eau auxquels se substituent un nombre égal d'équivalents d'acide azotique. Il est facile de démontrer la vérité de ce fait en faisant agir de l'acide sulfhydrique sur ces différentes celluloses nitriques : l'acide azotique est réduit, avec reproduction d'eau et reproduction de la matière cellulosique. Les composés nitrés, dérivés par substitution de l'acide hypo-azotique à l'hydrogène, ne donnent pas un pareil résultat. Les celluloses nitrées peuvent donc être assimilées, et par leur mode de production et par la reproduction de la matière première, aux corps gras, aux éthers, etc.

La composition des diverses celluloses nitriques doit être représentée ainsi :

Cellulose trinitrique ..... $C^{24}H^{17}O^{17},3AzO^5$.
Cellulose tétranitrique ..... $C^{24}H^{16}O^{16},4AzO^5$.
Cellulose pentanitrique ..... $C^{24}H^{15}O^{15},5AzO^5$.

Cette dernière est la pyroxyline. (M. Béchamp.)

Propriétés. — Le coton et les matières cellulosiques proprement dites ne changent pour ainsi dire ni de forme ni d'aspect, lorsqu'on les transforme en pyroxyline. Cependant le coton rendu inflammable est un peu moins doux au toucher et ses fibres se brisent plus facilement.

La pyroxyline est complétement insoluble dans l'eau, soit à froid, soit à chaud. L'alcool concentré et l'éther ne la dissolvent pas, mais elle paraît légèrement soluble dans un mélange de ces deux liquides. L'acétate de méthylène et l'éther acétique la dissolvent entièrement (M. Richier). L'acétone dissout également la pyroxyline. Lorsqu'on laisse une petite quantité d'éther acétique tomber sur le coton-poudre, il perd sa forme,

s'amollit et se change entièrement en une masse gélatineuse, transparente et incolore, qui se réduit ensuite en poudre, lorsqu'on l'agite au contact de l'air, pendant l'évaporation de l'éther acétique. Une quantité beaucoup plus considérable de cet éther dissout, sans la dédoubler, comme on l'avait d'abord pensé, la pyroxyline. Mais il paraît résulter des expériences de MM. Payen, Lassaigne, Florès Domonte et Ménard, que l'éther sulfurique alcoolisé modifie la pyroxyline, ou tout au moins en extrait deux matières particulières inflammables, dont l'une seulement est soluble dans l'éther mêlé avec l'alcool aqueux.

La dissolution de la pyroxyline dans l'éther alcoolisé laisse, par l'évaporation, à la surface des corps sur lesquels on la verse, une matière transparente et insoluble dans l'eau, que l'on a nommée *collodion*.

Le collodion a été, dans ces derniers temps, l'objet d'applications heureuses : on s'en est servi dans la chirurgie pour remplacer le taffetas gommé. La préparation du pyroxyle destiné à former le collodion chirurgical diffère de celle du pyroxyle balistique. On plonge pendant deux heures environ le coton dans un mélange intime de 2 parties d'azotate de potasse et de 3 parties d'acide sulfurique concentré, et après l'avoir lavé à grande eau, on le fait sécher. Le pyroxyle ainsi produit est traité par de l'éther contenant 6 à 8 centièmes d'alcool, qui en dissout une partie. La liqueur décantée peut être employée immédiatement. En s'évaporant, elle abandonne sur la peau un couche mince et imperméable dont l'adhérence est beaucoup plus forte que celle du taffetas d'Angleterre.

C'est surtout par son application à la photographie que le collodion a acquis une grande importance. On a reconnu, en effet, qu'une dissolution de collodion, chargée d'iodure d'argent, étendue sur une plaque de verre poli, y dépose un vernis opalin extrêmement sensible à l'action de la lumière, et sur lequel on peut obtenir des images d'une finesse remarquable.

Nous avons donné, dans la troisième partie de cet ouvrage, au chapitre PHOTOGRAPHIE, les méthodes les plus généralement employées pour obtenir un collodion vivement impressionnable.

La pyroxyline, soumise à l'action de la chaleur, détone à une température peu élevée. L'inflammation se manifeste en général vers 140° et 150°. Mais lorsqu'on maintient pendant un certain temps la pyroxyline à 100°, et même entre 60° et 80°, elle s'altère peu à peu, dégage une odeur nitrique, devient très-friable ; et il arrive un moment où elle détone brusquement, à une température inférieure à 100°.

La pyroxyline que l'on enflamme sur un tissu, sur un morceau de papier blanc, ou sur une assiette de porcelaine, n'y laisse aucune trace de résidu lorqu'elle est bien pure, et les produits de sa combustion n'ont pas en général d'odeur bien sensible : cependant elle répand quelquefois des vapeurs rutilantes et des gaz légèrement prussiques. On reconnaît facilement les vapeurs nitreuses en brûlant quelques milligrammes de

coton-poudre dans un tube fermé par un bout. En regardant le tube dans le sens de sa longueur, l'atmosphère paraît rouge orangé, et d'ailleurs les gaz de la combustion sentent l'acide hypo-azotique.

Les produits nitreux et prussiques ne paraissent pas se produire en quantités appréciables, lorsque la pyroxyline brûle à la manière ordinaire d'une poudre dans les armes, ou qu'on l'enflamme dans les trous de mines. La détonation, à peu près aussi forte que celle de la poudre, n'est pas accompagnée de fumée.

Dans les expériences faites par MM. Combes et Flandin sur le coton-poudre employé au lieu de poudre de mine, la combustion de plusieurs kilogrammes de pyroxyline n'avait laissé apercevoir ni gaz nitreux, ni odeur prussique. Les produits ordinaires et les plus abondants de l'inflammation de la pyroxyline sont : l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'azote et la vapeur d'eau.

Lorsqu'au lieu de brûler la pyroxyline avec un corps enflammé, ou en élevant sa température, on la réduit par la torsion en fils qu'on place sur un corps bon conducteur, comme un métal, et qu'on la touche avec un charbon, elle brûle lentement et presque sans flamme, en répandant une odeur fortement nitreuse. Exposée à l'air, la poudre-coton n'en attire que très-peu l'humidité ; son poids augmente à peine de 2 à 3 centièmes dans l'espace de plusieurs mois, et ses propriétés balistiques ne sont pas sensiblement modifiées. Le coton ordinaire, placé dans les mêmes conditions, est beaucoup plus hygrométrique. Un séjour dans l'eau, prolongé pendant deux ans, n'a pas altéré la pyroxyline. Cette matière peut donc être immergée pendant longtemps sans aucun inconvénient, et il est vraisemblable qu'elle se comporterait avec l'eau de mer comme avec l'eau ordinaire.

La pyroxyline n'est attaquée par l'acide azotique concentré qu'avec une extrême lenteur, à la température ordinaire ; à chaud, elle s'y dissout en subissant une altération et en laissant dégager des vapeurs nitreuses. L'eau et l'acide sulfurique précipitent de cette dissolution une poudre blanche très-inflammable, qui n'a pas été analysée. Ce précipité pourrait bien être identique avec celui que forme l'acide sulfurique dans la dissolution azotique de l'amidon ; mais cette question réclame un nouvel examen, et rien ne prouve jusqu'à présent que les matières plus ou moins fulminantes obtenues par dissolution et précipitation soient identiques avec la pyroxyline, c'est-à-dire avec la substance qui prend naissance lorsque les matières cellulosiques se combinent avec l'acide azotique par une simple imprégnation et sans changement de forme.

Le coton-poudre se dissout à une température inférieure à 100° dans l'acide sulfurique d'une densité de 1,7, et fournit une liqueur incolore. Cette réaction permet de s'assurer si la pyroxyline est pure, ou si elle est encore mêlée à du coton non imprégné.

La poudre-coton récemment préparée est soluble dans une dissolution de potasse caustique. La liqueur, saturée par de l'acide acétique, dégage

de bi-oxyde d'azote, et précipite abondamment par l'acétate neutre de plomb. Le précipité ainsi obtenu étant séparé par filtration, la liqueur donne un nouveau précipité par le sous-acétate de plomb. Ce dernier précipité, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique, abandonne un acide qui présente tous les caractères de l'acide tartrique. (M. VANKERCKNOFF.)

Le fulmi-coton pur absorbe le fluorure de bore sans subir la moindre altération, mais s'il renferme la plus petite quantité de coton ordinaire, il noircit et détone aussitôt.

Si l'on fait agir du protochlorure de fer sur de la poudre-coton, on régénère le coton ordinaire. (M. BÉCHAMP.)

Malgré sa grande combustibilité, la pyroxyline peut être analysée par l'oxyde de cuivre, comme les autres matières organiques ; mais comme il est impossible d'empêcher qu'elle ne produise, en brûlant lentement, une grande quantité de bi-oxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes, il faut avoir le soin de faire passer les produits de la décomposition sur une longue colonne de cuivre maintenue au rouge.

La pyroxyline est composée de :

Carbone	26,23
Hydrogène	2,73
Azote	12,75
Oxygène	58,29
	100,00

Cette composition correspond à la formule : $C^{24}H^{15}O^{15},5AzO^5$.

La transformation de la matière cellulosique en pyroxyline peut être expliquée par l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{10}O^{10})}_{\text{Matière cellulosique.}} + 5(AzO^5,HO) = 10HO + \underbrace{C^{24}H^{15}O^{15},5AzO^5}_{\text{Pyroxyline.}}.$$

Cinq équivalents d'acide azotique monohydraté, en réagissant sur un double équivalent de matière cellulosique, donneraient naissance à 10 équivalents d'eau et à 1 équivalent de pyroxyline : de ces 10 équivalents d'eau, 5 proviendraient de la matière organique et 5 de l'acide azotique monohydraté.

La formation de l'eau, dans la préparation de la pyroxyline, n'est pas douteuse, car le mélange d'acide azotique et sulfurique s'affaiblit bientôt au point de ne plus pouvoir servir à préparer une nouvelle quantité de matière inflammable ; d'un autre côté, il ne se dégage aucun gaz et il ne paraît rester aucune matière organique dans le bain acide. L'eau et la pyroxyline sont donc les seuls produits de l'action de l'acide azotique pur ou mêlé d'acide sulfurique sur les matières cellulosiques.

MM. Flandin et Combes ont fait sur l'usage du pyroxyle, dans le tirage

des mines, de nombreuses expériences qui ont établi de la manière la plus nette que cette poudre produit des effets beaucoup plus grands que ceux de la poudre ordinaire, et que l'avantage du pyroxyle sur la poudre augmente en raison de la dureté et de la résistance des roches. Cependant, dans quelques circonstances, l'oxyde de carbone qui s'échappait à travers les fissures pouvait donner naissance à des accidents et nécessiter une interruption de travail, car ce gaz est vénéneux et d'ailleurs inflammable. Le prix de revient du pyroxyle, qui est de 4 à 5 francs le kilo, rendait douteux les avantages qu'on pouvait en retirer dans les exploitations industrielles.

En 1848, M. Combes imagina de rendre la combustion du pyroxyle complète au moyen de divers sels oxydants. Les nouvelles expériences sur l'emploi, pour le tirage des mines, d'un mélange de 10 pour 100 de pyroxyle et de 8 à 9 pour 100 de nitre, ont un très-haut degré d'intérêt. Lorsqu'on communique le feu à ce mélange, le pyroxyle qu'il renferme se réduit complétement en vapeur aqueuse, en acide carbonique et en azote, tandis que le pyroxyle seul donne une grande quantité d'oxyde de carbone. L'expérience a prouvé qu'en fournissant ainsi à la poudre-coton tout l'oxygène qui lui manque pour transformer son carbone en acide carbonique et son hydrogène en eau, on fait une matière dont le tirage, dans les roches dures et cassantes, est sept fois au moins plus grand qu'un poids égal de poudre de mine, et cinq à six fois plus considérable que celui de la poudre de guerre. Dès aujourd'hui le pyroxyle peut donc remplacer économiquement la poudre de mine. Il serait difficile de dire si la poudre-coton pourra être un jour employée utilement dans les armes à feu et dans l'art de la guerre; il est bien certain qu'elle brûle avec trop de vivacité et qu'elle constitue une véritable *poudre brisante*, mais il est probable qu'on parviendra à modérer et à régler cette combustibilité, comme on l'a fait pour la poudre elle-même, qui fait éclater les armes quand elle n'est pas assez dense ou que son grain est trop fin ou trop poreux. Ainsi des essais tentés en Allemagne, dans ces derniers temps, ont donné des résultats satisfaisants.

Tous les tissus, le papier plus ou moins épais, la pâte à papier, la sciure de bois et plusieurs autres matières organiques formées de matières cellulosiques donnent des pyroxylines inflammables. Le degré de compression du coton-poudre cardé influe sur la rapidité de son inflammation et sur ses effets balistiques. On a reconnu qu'on peut l'amener par la pression à n'occuper que le volume d'un poids équivalent de poudre.

En brûlant dans les armes, la pyroxyline ne les mouille pas, comme on l'avait pensé d'abord : la haute température produite par sa combustion entraîne hors des armes la grande quantité de vapeur d'eau qui se forme dans la détonation.

PRÉPARATION. — Cette préparation est toujours très-facile, et donne constamment une matière très-inflammable lorqu'on emploie des acides bien

concentrés. L'acide azotique peut être obtenu en distillant dans une cornue de verre, munie de son récipient, un mélange de 1 kilogramme d'azotate de potasse sec ou de 800 grammes d'azotate de soude, et de 830 grammes d'acide sulfurique concentré, et en arrêtant l'opération lorsqu'il est passé dans le récipient 400 à 500 grammes d'acide azotique. On peut encore distiller l'acide azotique du commerce sur le double de son poids d'acide sulfurique, et ne recueillir que le tiers environ de l'acide employé. Dans tous les cas, l'acide n'est propre à la préparation de la pyroxyline que lorsqu'il a été amené à une densité de 1,500 à 1,515.

Quant à l'acide sulfurique celui du commerce est en général d'une concentration convenable. Il doit marquer 66° à l'aréomètre de Baumé.

Le mélange qui paraît le mieux se prêter à la préparation d'une bonne poudre est celui qui a été fait avec 3 volumes d'acide azotique et 5 volumes d'acide sulfurique. Le mélange de 1 volume du premier et de 2 volumes du second de ces acides donne une poudre dont les effets balistiques ne diffèrent pas d'une manière sensible de celle qu'on prépare avec les proportions ci-dessus indiquées ou avec des volumes égaux des deux acides, mais elle est moins blanche et se désagrége plus facilement son déchet est, par conséquent, plus considérable. Elle attire d'ailleurs un peu plus l'humidité.

L'emploi de l'acide sulfurique dans la fabrication de la pyroxyline présente plusieurs avantages : il permet d'employer un acide azotique un peu moins concentré, soit en enlevant l'excès d'eau que contient cet acide, soit en s'emparant de celle qui se produit dans la réaction; il absorbe les vapeurs nitreuses que l'acide azotique contient ordinairement, et, de plus, comme sa valeur vénale est moindre que celle de l'acide azotique, il diminue beaucoup les pertes qui résultent des lavages de la pyroxyline.

Pour préparer le coton-poudre, on fait un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés; on laisse ce mélange se refroidir et l'on y plonge le coton cardé, tel qu'on le trouve dans le commerce, ou mieux après l'avoir desséché dans une étuve. Pour éviter une élévation de température et la combustion qui en pourrait être la suite, on ne plonge que peu de coton à la fois dans le bain, et l'on fait en sorte que le poids de l'acide soit toujours très-considérable relativement à celui de la matière organique. Après quinze ou vingt minutes de contact avec l'acide, on retire le coton, on le comprime, afin de perdre le moins possible de liquide, et on le lave à grande eau, jusqu'à ce qu'il n'ait plus ni odeur ni saveur, ni action sur le papier bleu de tournesol. L'eau de lavage peut être froide, tiède ou bouillante.

Le coton inflammable, comprimé dans un linge ou dans la main, divisé entre les doigts ou cardé, se dessèche avec facilité à la température ordinaire. Toutefois on peut hâter la dessiccation en le soumettant à l'action d'un courant d'air à 30° ou 40°, ou en l'abandon-

nant dans un vase à côté d'une matière avide d'humidité, comme la chaux.

Le papier, les tissus inflammables, se produisent exactement de la même manière que le coton-poudre, et il est inutile d'ajouter que ces matières convenablement préparées donnent toutes un produit identique.

Cent parties de matière cellulosique pure donnent, en moyenne, 175 parties de pyroxyline. La plupart des échantillons des cotons de bonne qualité du commerce, après avoir été convenablement desséchés, en donnent une proportion à peu près semblable. Cependant quelquefois le rendement ne dépasse pas 170 à 172. Le papier suédois, dit *papier de Berzelius*, qui n'est autre chose que de la matière cellulosique presque chimiquement pure, donne 175 pour 100 de pyroxyline.

On peut obtenir la poudre-coton en immergeant le coton dans un mélange d'azotate de potasse ou de soude et d'acide sulfurique légèrement chauffé; mais ce procédé donne des résultats peu satisfaisants.

SUR LA FORCE BALISTIQUE DU PYROXYLE COMPARÉE A CELLE DES DIVERSES POUDRES.

Dans l'état actuel de la science et sans rien préjuger des perfectionnements que l'avenir pourra apporter dans la préparation, la conservation et l'emploi du pyroxyle, on peut dire que cette matière combustible constitue une force énergique.

Les premières expériences faites en France sur la force balistique du pyroxyle sont dues principalement à M. le capitaine Suzanne et à M. de Mézières, élève commissaire des poudres et salpêtres; elles ont établi que 5 grammes de poudre-coton produisent dans les armes le même effet sur une balle de fusil que 13 à 14 grammes de poudre à mousquet ordinaire. Ces expériences ont été variées et étendues par MM. les généraux Piobert, Morin et plusieurs autres membres d'une commission nommée par le Gouvernement, pour étudier le pyroxyle comparativement avec la poudre ordinaire.

TIR AU FUSIL-PENDULE.

Une première série d'expériences a eu pour objet de chercher quel est le degré de compression le plus favorable à la grandeur et à la régularité des effets balistiques du pyroxyle dans les petites armes, et par suite quelle est la hauteur à donner aux charges.

Le tir a eu lieu à la charge de 3 grammes de pyroxyle avec une balle enveloppée de papier. La hauteur de la charge, balle non comprise, a varié depuis 115 millimètres, qu'on obtient lorsque le pyroxyle n'est comprimé que par le seul poids de la baguette d'épreuve, jusqu'à 25 milli-

mètres, qui est le minimum de hauteur que l'on ait pu obtenir en comprimant à la main et en laissant ensuite tomber la baguette d'une hauteur de 20 centimètres. On a introduit la charge dans le canon par parties, afin d'éviter les pelotons et les solutions de continuité.

Chaque chiffre porté au tableau ci-dessous est la moyenne des *cotages* de six coups de fusil.

HAUTEUR de la charge.	VITESSE.	HAUTEUR de la charge.	VITESSE.	HAUTEUR de la charge.	VITESSE.	HAUTEUR de la charge.	VITESSE.	HAUTEUR de la charge.	VITESSE.
mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.	mm.	m.
115	412,078	95	417,195	75	441,409	55	434,606	35	422,370
105	427,717	85	425,393	65	453,577	45	435,779	25	413,870

Ainsi, la hauteur la plus favorable était comprise entre 75 et 45 millimètres. Le tir était aussi plus régulier entre ces limites qu'au-dessus et au-dessous. On a adopté la hauteur de 60 millimètres, c'est-à-dire 20 millimètres par épreuve, pour les expériences subséquentes. Plus tard, on compta la hauteur de 45 millimètres, qui donne aux charges de pyroxyle sensiblement le même volume qu'aux charges de poudre de même puissance.

La deuxième série d'expériences a eu pour objet de comparer les effets balistiques du pyroxyle avec :

1° La poudre à canon du Bouchet ;

2° La poudre à mousquet du Bouchet ;

3° La poudre fine d'Esquerdes ;

4° La poudre extra-fine d'Esquerdes (la plus forte connue).

Le tir a eu lieu dans un canon de fusil modèle (1816), et successivement, pour chaque échantillon, aux charges de $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4 grammes, jusqu'à ce que l'on ait obtenu la vitesse initiale de 500 mètres; limite que l'on n'a pas cru devoir franchir par prudence et parce que cela eût été sans intérêt. L'épreuve ne put même pas être poussée jusque-là pour les poudres de charge fine, dont le tir était devenu très-irrégulier par suite de l'encrassement. Des expériences ultérieures ont prouvé que les fusils de guerre crèvent sous une charge de 7 grammes.

Le tableau suivant donne les vitesses moyennes obtenues par dix coups de fusil tirés pour chaque charge.

	ÉCHANTILLONS.				
	PYROXYLE.	EXTRA FINE.	FINE.	CANON.	MOUSQUET.
	m.	m.	m.	m.	m.
1/2 gramme.....	84,634	66,096	62,053	43,654	47,418
1 gramme.....	198,416	122,158	124,165	89,885	95,066
2 grammes.....	342,232	207,742	199,328	158,251	155,511
3 grammes.....	439,164	260,983	257,796	220,094	216,906
4 grammes.....	493,939	340,990	311,502	275,348	276,711
5 grammes.....	538,530	398,767	359,793	316,770	313,728
6 grammes.....	»	440,495	406,054	356,303	341,540
7 grammes.....	»	464,891	443,080	394,229	371,971
8 grammes.....	»	510,705	»	422,183	408,171
9 grammes.....	»	»	»	453,364	437,272
10 grammes.....	»	»	»	471,537	455,358
11 grammes.....	»	»	»	499,469	470,962
12 grammes.....	»	»	»	516,678	485,761
13 grammes.....	»	»	»	»	508,674

L'examen de ce tableau conduit aux conclusions suivantes :

1° Dans les conditions ordinaires du tir des armes portatives, la puissance du pyroxyle, celle de la poudre de chasse et celle de la poudre de guerre, *pour une même charge en poids*, sont sensiblement entre elles comme les nombres 2, 1/2 et 1.

Pour obtenir un effet déterminé, les charges en poids de pyroxyle, de poudre de chasse et de poudre de guerre, doivent être entre elles comme les nombres 1, 2, 4.

TIR AU CANON-PENDULE.

L'expérience a eu lieu avec un canon de 12, de fonte de fer. On a comparé un pyroxyle médiocre fait en partie avec des acides affaiblis, avec la poudre à canon du Bouchet. Le tir a eu lieu successivement aux charges de 100, 200, 300, 400 grammes, en donnant aux charges de pyroxyle 5 centimètres de hauteur pour 100 grammes.

On n'a pu tirer qu'un seul coup pour chaque poids de charge.

Les vitesses obtenues sont indiquées dans le tableau suivant.

ÉCHANTILLONS.	100 gram.	200 gram.	300 gram.	400 gram.	500 gram.	600 gram.	700 gram.	800 gram.	2000 gram.	OBSERVATIONS.
	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m.	
Pyroxyle..	157,70	251,65	315,57	369,25	411,50	446,45	483,35	495,65	0	Même conclusion qu'au tir au fusil.
Poudre....	0	158,10	195,30	234,50	267,20	306,60	321,70	347,70	497,35	

On a reconnu dans ce tir, comme dans celui du fusil, que la détona-

tion du pyroxyle est aussi forte que celle de la poudre ; mais elle produit moins d'ébranlement et ne donne point de fumée ni de crasse.

Le recul de la pièce est moins considérable avec le pyroxyle qu'avec la poudre, ce qui tient à la différence du poids des charges.

Dans cette première épreuve, on n'avait tiré le pyroxyle que faiblement comprimé. Une charge de 700 grammes, réduite par vingt-huit coups de refouloir à n'occuper dans l'âme qu'une longueur de 224 millimètres, a donné une vitesse de 499m,05, ou 16 mètres de plus que la même charge, quand elle avait une longueur de 350 millimètres. Une charge de 667 grammes (le neuvième du poids du boulet), *composée entièrement de pyroxyle préparé dans des acides affaiblis*, c'est-à-dire avec du pyroxyle relativement moins énergique et plus volumineux, a été réduite au volume exact de la gargousse de 12 de siége (221 millimètres de hauteur) contenant 2 kilogrammes de poudre (le tiers du poids du boulet). Cette charge de 667 grammes a donné une vitesse de 477m,75, égale à la moyenne de vitesse obtenue avec la poudre de guerre.

Ainsi, au canon comme au fusil, pour obtenir un effet déterminé, il faut trois fois moins de pyroxyle, en poids, que de poudre, et les charges doivent avoir le même volume pour ces deux substances.

TIR AU MORTIER-ÉPROUVETTE.

Expériences comparatives entre le pyroxyle et la poudre à canon, de mousquet, de chasse extra-fine et de mine du Bouchet.

On a toujours tiré le pyroxyle à chambre pleine, en faisant varier le degré de compression. (Cela devait être défavorable aux petites charges. Il est d'ailleurs évident que les bouches à feu à chambre devraient être modifiées pour le pyroxyle.)

Pour les petites charges de poudre, on a achevé de remplir la chambre avec du papier. Les portées contenues dans le tableau suivant sont des moyennes de deux ou trois coups.

ÉCHANTILLONS.	10 gram.	20 gram.	30 gram.	40 gram.	46 gram.	92 gram.	CHARGE RÉGLEMENTAIRE pour la réception des poudres.
	m.	m.	m.	m.	m.	m.	
Pyroxyle. . . .	29,25	81,75	146,60	218,50	253,00	0	
Extra-fine. . .	0	26,10	49,75	79,60	95,30	246,50	Poids du globe :
Mousquet . . .	0	23,65	48,00	74,75	97,30	240,00	
Canon.	0	17,25	39,25	64,50	84,55	236,50	29 kilogr.,37.
Mine	0	0	0	0	45,90	220,40	

D'après ces chiffres, on reconnaît que les grandeurs des portées, pour une même charge en poids de pyroxyle, de poudre à tirer et de poudre de mine, sont à peu près proportionnelles aux nombres 5,

3 et 1, et que, pour obtenir une portée déterminée, les charges de ces trois matières explosives doivent être sensiblement comme les nombres 1, 2 et 2,2.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FABRICATION DU PYROXYLE.

Les faits d'inflammation spontanée constatés jusqu'ici ont eu peut-être pour cause la présence dans le pyroxyle d'une certaine quantité d'acide sulfurique, d'abord inappréciable, mais qui peu à peu a produit une réaction.

Quand on lave le pyroxyle dans une eau alcaline, le changement de couleur indique que l'acide est neutralisé. Le pyroxyle redevient blanc par un rinçage dans une eau légèrement acidulée par l'acide azotique.

On devrait toujours sécher le pyroxyle à l'air froid comme le linge, et pour de grandes quantités avoir recours à un ventilateur. La distribution inégale du calorique dans une masse chauffée peut être dangereuse avec une substance dont le degré de réaction est peu élevé. Sur les séchoirs à vapeur de la poudrerie du Bouchet, il y a des différences de température très-considérables. Suivant les points de la table, on a constaté, malgré le ventilateur, des températures de 60° et plus.

Les pyroxyles de coton, de papier, de tissus, sont identiques chimiquement, mais la forme du pyroxyle n'est pas indifférente à l'effet balistique. La poudre grenée et le pulvérin sont identiques quant à la composition, et leurs effets sont loin d'être les mêmes.

Dans une fabrication en grand, et par conséquent un peu grossière, on ne peut pas évaluer le rendement moyen à plus de 168 pour 100. D'après des calculs qui paraissent rigoureux, le prix de revient du pyroxyle serait de 4 francs en manufacture, et dans tous les cas, inférieur à 5 francs le kilogramme. Les frais d'emballage, de transport, d'emmagasinage, et le déchet, seraient moindres que pour la poudre; de sorte qu'on peut affirmer que, tous frais compris, 1 kilogramme de pyroxyle coûterait le *double* de 1 kilogramme de poudre, et ferait *trois* ou *quatre* fois plus d'effet.

Le dosage le meilleur paraît être celui indiqué par M. Meynier: 3 volumes d'acide azotique pour 5 volumes d'acide sulfurique. Il donne d'excellents produits, et il est plus économique que le mélange à volumes égaux.

La méthode qui consiste à plonger le coton dans un vase profond, plein de mélange, a de graves inconvénients, et fait perdre beaucoup d'acide. L'opération doit être faite dans un vase très-plat, où le liquide ait au plus 1 centimètre de profondeur. La manipulation devient alors très-facile, on n'a plus d'inflammation à redouter. Il n'est pas nécessaire, et il est peut-être nuisible que le coton reste plongé un certain temps dans le bain. Il faut que le coton, après avoir été très-rapidement imbibé et

légèrement pressé, reste de 10 à 60 minutes, suivant le tissu, dans cet état d'imbibition, sur un égouttoir.

Un lavage alcalin est indispensable dans une fabrication un peu considérable, et il est toujours plus prudent de l'employer; on n'est jamais sûr d'avoir enlevé tout l'acide sulfurique par un lavage à l'eau, quelque prolongé qu'il soit. La fibre du coton est un cylindre creux très-propre à retenir une petite quantité d'acide sulfurique qui agit tôt ou tard. On a conservé depuis deux ans des échantillons de pyroxyle de toute espèce et de tous procédés. La plupart de ceux qui ont été lavés seulement à l'eau ont corrodé leur papier d'enveloppe et ont laissé des traces de désorganisation. Rien de pareil ne s'est manifesté dans ceux qui ont été lavés dans un bain alcalin.

Le pyroxyle est inaltérable dans l'eau, même dans l'eau bouillante. Toutes les manipulations mécaniques qu'on lui a fait subir jusqu'ici n'ont point modifié sensiblement ses propriétés. On l'a traité comme les chiffons, et l'on a essayé d'en faire du papier à la papeterie d'Écharcon; on en a fait du carton; on l'a réduit en une poussière excessivement fine, et on l'a grené : il suffit d'en faire une pâte épaisse et de le froisser quelques instants dans les mains pour le voir se transformer complétement en grains de 1 à 2 millimètres de diamètre : l'addition d'un centième de dextrine donne à ces grains une résistance assez grande.

Une petite lentille, capable d'enflammer à l'instant un grain de poudre, ne produit aucun effet sur le pyroxyle blanc : il faut une forte lentille pour y mettre le feu. Cette propriété tient à sa couleur, car on enflamme assez facilement le pyroxyle teint par une légère dissolution de carmin ou d'indigo.

Il n'y a peut-être pas de corps qui se charge plus facilement d'électricité que le pyroxyle. Une lanière de papier ou de tissu pyroxylé de 1 centimètre de largeur et de quelques centimètres de longueur, quand elle est bien sèche, se précipite sur les corps qu'on en approche. Si on la frotte légèrement, l'électrisation s'opère avec une énergie extraordinaire; tous les fils perdus d'une bande de tissu déchiré se hérissent. Dans l'obscurité, le frottement des deux doigts sur une bande étroite fait apparaître une traînée phosphorescente. Une pièce de tissu de 1 mètre carré étant pliée en quatre ou en huit, si, après avoir passé deux ou trois fois la main dessus, on la met en contact avec le plateau d'un électrophore, on retirera de celui-ci de très-fortes étincelles. Dans l'obscurité, d'une pièce de tissu ainsi pliée et frottée, on retire avec les doigts une série d'étincelles accompagnées d'un petillement très-distinct. Le papier azotique jouit des mêmes propriétés, mais à un degré moins marqué. Le coton en laine est aussi électrique, mais cette propriété est beaucoup moins manifeste.

Dans les circonstances ordinaires, la combustion du pyroxyle est assurément plus vive que celle de la poudre. Cependant le pyroxyle,

dans une fusée, brûle beaucoup plus lentement que le pulvérin, s'il est suffisamment comprimé : à chaque degré de compression correspond une vitesse différente. Une fusée chargée de coton-poudre, comprimé de façon à avoir une densité de 0,800 à 0,900, ne brûle qu'au contact du feu.

Parmi beaucoup d'expériences de ce genre, on a fait brûler comparativement deux fusées de carton, de 13 millimètres de diamètre intérieur et de 85 millimètres de longueur. L'une chargée de coton ramené à la densité de 0,600 environ, et la seconde chargée de pulvérin battu au mouton (c'est la composition la plus lente qu'on puisse obtenir avec de la poudre seule). La première a mis 52 secondes à brûler, et la deuxième 7 secondes seulement. Cette propriété du pyroxyle, de brûler plus ou moins vite suivant la densité qu'on lui donne, est très-remarquable, et exigerait seule une étude approfondie, car elle pourrait être féconde en applications (mines, artifices).

M. Suzanne a tiré dans un canon de 12, avec du pyroxyle mal préparé, huit coups à boulet avec 100, 200, 300 et 800 grammes de pyroxyle. Après ces charges énormes, en mettant le nez à la bouche de la pièce immédiatement après le départ du boulet, on n'a senti qu'une très-légère odeur animale.

Il en a été de même au tir du mortier, quoique le peu de longueur de cette bouche à feu pût faire craindre que tout le coton ne s'enflammât pas dans l'âme. Il est vrai qu'il y avait au-dessus de la charge un projectile pesant 29 kilogrammes.

La détonation du pyroxyle dans les armes et aux charges de guerre est au moins aussi forte que celle des charges de poudre de même effet balistique. Le coup est beaucoup plus sec et moins ronflant, ce qui s'explique, sans doute, par la grande différence de densité des produits de la combustion.

MATIÈRES FULMINANTES PRODUITES PAR L'ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE CONCENTRÉ SUR DIVERSES MATIÈRES ORGANIQUES.

On savait depuis longtemps que plusieurs substances organiques soumises à l'action de l'acide azotique produisent des combinaisons quelquefois très combustibles. Les travaux de Welter sur l'acide carbazotique, ceux de M. Chevreul sur ce même acide et sur l'acide indigotique, avaient depuis longtemps appelé l'attention sur ces sortes de composés.

La découverte de la pyroxyline et sa nouvelle application au tir des armes à feu ont engagé plusieurs chimistes à rechercher des combinaisons analogues, en remplaçant les corps cellulosiques par d'autres matières organiques.

MM. Florès Domonte et Ménard ont signalé l'existence des combinaisons de l'acide azotique avec la mannite, les sucres et les gommes. Ils

ont surtout examiné la *mannite nitrique*, qu'ils ont obtenue en cristaux incolores. Ces cristaux fondent lorsqu'on les chauffe très-légèrement, et le liquide qui en résulte détone bientôt avec violence.

M. Sobrero avait trouvé de son côté cette même combinaison. Il a analysé le produit de l'action de l'acide azotique sur le sucre de canne, et a trouvé qu'il peut se représenter par du sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$ qui aurait perdu 2 équivalents d'eau et gagné 2 équivalents d'acide azotique anhydre.

M. Sobrero a signalé l'existence d'un composé fulminant résultant de l'action de l'acide azotique, ou plutôt d'un mélange de cet acide et d'acide sulfurique sur la *glycérine*. On obtient ainsi un liquide détonant, présentant l'aspect de l'huile d'olive, plus dense que l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, d'une saveur douce, piquante et aromatique : la plus faible quantité de ce corps introduite dans la bouche provoque une migraine d'une très-longue durée.

MATIÈRES AMYLACÉES.

RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS PHYSIOLOGIQUES FAITES SUR LES MATIÈRES AMYLACÉES.

L'amidon est connu de toute antiquité. D'après Dioscoride, les Égyptiens et les Crétois le préparaient avec du blé de trois mois, et en faisaient un très-grand usage, soit comme médicament, soit comme aliment : l'amidon le plus estimé était retiré de l'île de Chios. L'amidon a d'abord reçu ce nom (ἄμυλον, *amylum*) pour rappeler qu'il est préparé sans le secours de meules; ce n'est que plus tard qu'il a été appelé *fécule*, du mot *fæx*, *fæcis*, parce qu'il se précipite du suc des plantes avec d'autres matières végétales qui s'y trouvent en suspension; afin de le distinguer de la substance verte (*fæcula viridis*), il a été désigné sous le nom de *fécule amylacée*, et enfin tout simplement sous celui de *fécule*, par abréviation.

Beaucoup de naturalistes et de chimistes, parmi lesquels nous citerons Fourcroy, Gay-Lussac, Thenard, MM. Raspail, Payen, Biot, Chevreul, Persoz, Hugo Mohl, Nägeli, Trécul et A. Gris, ont fait de nombreuses observations sur la formation et la structure du grain d'amidon. C'est au dernier mémoire de M. Trécul, *Des formations vésiculaires dans les cellules végétales*, et au récent ouvrage de M. Nägeli, *Les grains d'amidon* (1), que nous avons emprunté les détails suivants.

(1) Die Stärkekörner. *Morphologische, physiologische, chemisch-physicalische und systematisch-botanische Monographie.* Zurich, 1858.

L'amidon ne se trouve jamais dans les tissus qui sont à l'état rudimentaire : ainsi, les spongioles des radicelles, les rudiments des bourgeons, n'en contiennent pas. On rencontre au contraire l'amidon dans l'épiderme des végétaux ; il est souvent renfermé dans les cellules sous la forme de grains qui augmentent en volume et en quantité à mesure qu'on s'approche du centre des végétaux.

Les premières observations physiologiques relatives à l'amidon furent faites dans le XVIIIe siècle. Leuwenhoeck en donne la définition suivante : « La matière renfermée dans le froment, l'orge, etc., que nous appelons farine, est composée de globules ronds et transparents qui sont entourés par des membranes très-ténues ou vésicules. » Il croit que ces vésicules ont une commissure par laquelle elles s'ouvrent sous l'influence de l'eau et de la chaleur. Cette erreur dans laquelle il tombe paraît avoir deux causes : d'une part, la constitution des gros grains d'amidon dans les Graminées, qui sont ordinairement lenticulaires, plus ou moins déprimés, et qui, pris de côté, présentent souvent une cavité à peu près linéaire, s'étendant presque d'un côté à l'autre; d'autre part l'aspect des grains doubles qu'il aperçoit et figure. Après avoir chauffé quelques grains dans une goutte d'eau, il observe les couches concentriques qu'il dessine sans en bien comprendre la nature; mais il dit en plusieurs endroits que c'est par le point central (que plus tard on a appelé *hile*) que les sucs nutritifs arrivent au grain. Une des observations les plus intéressantes de Leuwenhoeck, est celle qui résulte de l'examen de la fiente des pigeons nourris exclusivement avec des grains, et dans laquelle il trouve que la substance amylacée est vide de la substance intérieure.

Luke Howard dit, en 1800, que l'amidon consiste en grains homogènes ou capsules de la forme des grains de pollen du réséda, capables de s'imbiber d'eau avec accroissement de volume et de transparence, et de retourner à leur premier état en perdant cette eau.

Fourcroy expose des idées plus exactes sur les propriétés chimiques de l'amidon que sur ses caractères anatomiques ; car il le dit formé de petits globules transparents, brillants, argentés, satinés dans leur masse, et imitant une sorte de matière cristalline.

Il est le premier qui constate les propriétés chimiques qui rapprochent l'amidon du papier, qui n'est lui-même, dit-il, « qu'une espèce de fécule provenant de la portion de liber encore muqueux et succulent, avec lequel on a fabriqué la toile. Cette matière compacte (le papier) se comporte, à l'analyse chimique, absolument comme la fécule. » Il dit encore que « l'amidon se distingue des gommes en ce qu'il ne donne pas d'acide *muqueux* (mucique) par l'acide azotique, mais qu'il se transforme entièrement en acide malique et oxalique. » Il reconnaît que la fécule est très-voisine du sucre, et qu'elle se change en cette substance pendant la fermentation, la germination, ou la maturation des fruits, ou bien par l'action de la chaleur et celle des acides puissants.

Kurt Sprengel croit voir dans les cellules des cotylédons des haricots en germination, de petites vésicules qui deviennent des cellules en grandissant. Treviranus partage cette opinion.

Link désigne plutôt les corpuscules de l'amidon par le mot *grain*, et pense que « l'amidon qui, par ses propriétés, se rapproche beaucoup de la gomme, du mucus et du sucre, sert sans doute à la nutrition des plantes, et particulièrement des jeunes germes. »

C'est en 1814 que MM. Gaultier de Claubry et Colin découvrent la propriété que possède l'amidon de se colorer par l'iode et de passer par toutes les nuances du rose violacé à l'indigo foncé, et même au noir, suivant la proportion du réactif employé. Depuis cette époque, on fait un fréquent usage de cet agent chimique pour déceler l'amidon et pour étudier la constitution des membranes cellulaires.

M. Raspail, dans ses travaux faits de 1825 à 1830, considère chaque grain de fécule comme un organe susceptible de se colorer par l'iode en indigo ou en violet, et formé : 1° d'un tégument inattaquable par l'eau et les acides à la température ordinaire, susceptible de se colorer par l'iode; 2° d'une substance soluble à laquelle l'évaporation fait perdre la propriété de se colorer par l'iode, en volatilisant la substance qui jouit de cette propriété. Cette matière soluble a, selon lui, tous les caractères de la gomme. M. Raspail admet que les stries concentriques que l'on aperçoit dans beaucoup de grains d'amidon sont des plis de la membrane externe, et pense, comme Sprengel et Treviranus, que les grains d'amidon deviennent, en grandissant, des cellules destinées à remplacer celles qui leur ont donné naissance.

Turpin émet la même opinion; il regarde les grains d'amidon « comme de la *globuline* blanche, dont l'insertion est invariablement pariétale, ce qui veut dire qu'elle émane toujours par extension des parois internes des vésicules mères. »

M. Caventou cherche à démontrer que l'amidon est un principe pur et homogène.

M. Guibourt conclut de diverses observations que les téguments et la substance solubles de l'amidon diffèrent plus par leur forme que par leur nature chimique, et qu'ils constituent un principe immédiat des végétaux.

M. Chevreul n'admet pas que la partie intérieure de l'amidon soit de la gomme, attendu qu'elle n'a pas la propriété de produire de l'acide mucique. Il appelle *amidine* la partie soluble, et *amidin* la partie insoluble.

MM. Biot et Persoz, en traitant la fécule par l'acide sulfurique étendu porté à l'ébullition, obtiennent la dextrine, et déterminent ses propriétés. Comme leur produit retient encore un peu d'amidon non transformé, et que, par conséquent, il devient violacé sous l'influence de l'iode, ils pensent que la dextrine est la substance intérieure de l'amidon.

M. Biot reconnaît en outre, par le passage d'un rayon de lumière polarisée au travers d'un grain de fécule, une construction organique régulière et des couches d'inégale densité autour de son axe. Ces granules, qui sont au grain d'amidon, dit M. Biot, ce que les cellules d'un fruit sont au fruit entier, peuvent être obtenus par des réactions chimiques.

M. Guérin-Warry trouve que l'amidon tégumentaire a la même composition que le ligneux. Ce qui s'oppose à ce qu'on les confonde, dit-il, « c'est que le premier bleuit par l'iode, tandis que le second est dépourvu de cette propriété. » Il nomme *amidine* la partie de l'amidon soluble à froid; *amidin tégumentaire*, la partie insoluble dans l'eau froide ou bouillante; et *amidin soluble*, la partie qui est tenue en dissolution par l'amidine, partie qui est identique avec l'amidin tégumentaire.

Plus tard, MM. Payen et Persoz constatent que la substance intérieure de l'amidon, extraite par la diastase, contient: 1° de la dextrine, 2° du sucre, 3° une substance analogue à l'inuline.

Quelque temps après, M. Fritzsche émet l'opinion suivante : « La structure des grains d'amidon n'est pas aussi simple que M. Raspail l'a décrite; car chaque grain est composé d'autant de couches que l'on observe d'anneaux sur lui. On se demande maintenant comment ces couches ont été formées; si d'abord la plus externe existait comme une peau, et si les autres ont été formées par infiltration; ou si le noyau est né le premier, et si ensuite les couches se sont déposées sur lui. Cette question se laisse décider sans que l'on ait même besoin d'observer l'acte de formation des grains; la solution s'en trouve dans beaucoup de grains simples réunis ensemble, que l'on doit regarder comme des déviations de la règle, ou comme des monstruosités, et qui sont en faveur de l'opinion que tous les grains sont nés de dépôts successifs de couches extérieures sur les intérieures. Toutes les monstruosités s'accordent en cela que, ou plusieurs grains de même grosseur ont été formés, jusqu'à un certain point de leur développement, chacun de couches particulières, mais qu'ensuite ils ont été entourés deux à deux ou plusieurs ensemble par des couches communes, ou que tandis qu'une couche nouvelle se dépose sur un grain déjà assez avancé, un petit grain a été entouré avec lui. »

Meyen, après avoir cherché à démontrer que les grains sont composés de couches concentriques, et que par conséquent les lignes courbes que l'on y aperçoit ne sont pas des rides, décrit l'accroissement rapide du grain comme l'a fait M. Fritzsche. Il admet donc que les grains sont formés par le dépôt successif de nouvelles couches à la surface externe de celles qui existaient les premières.

Voici de quelle manière M. Payen s'exprime dans le travail qu'il publie en 1838. « Il résulte de l'ensemble des propriétés physiques et chimiques des grains d'amidon à différents âges, et des parties inégalement agrégées de chacun d'eux que le principe immédiat dont ils se composent est d'abord sphéroïdal, comme tout corps fluide laissé à la propre attraction

de ses parties intégrantes; il *absorbe* généralement par un seul point, quelquefois par deux, rarement par trois, la substance amylacée. Celle-ci s'accumule dans l'intérieur, presse contre les premières parties agrégées, les gonfle, puis est pressée à son tour par une nouvelle quantité de matière qui bientôt encore reçoit et transmet la pression d'un autre flot de la sécrétion. Ce gonflement successif produit les couches concentriques observées; il continue tant que les circonstances extérieures laissent une souplesse suffisante aux premières couches qui enveloppent les autres. Lorsque le développement des grains amylacés est considérable, les premières couches formées, ayant perdu leur souplesse, ne cèdent à la pression des internes des dernières parties sécrétées qu'en éprouvant des ruptures, et celles-ci partent généralement du *hile*, où les parois amincies opposent le moins de résistance. » M. Payen pense que le *hile* est l'orifice du conduit par lequel l'accroissement s'est opéré par intussusception. Il a démontré que, dans toute la masse du grain, les zones concentriques ne diffèrent entre elles que par une cohésion augmentant du centre à la circonférence, et pour chacune d'elles de la paroi interne à la paroi externe.

L'existence du hile est souvent difficile à constater; pour la rendre évidente, M. Payen conseille de soumettre le grain d'amidon à une forte dessiccation, qui fait ressortir les différences de cohésion. En effet, les parties de l'amidon qui étaient distendues par l'eau diminuent de volume plus que les autres. Le hile s'ouvre alors et laisse apercevoir dans l'intérieur de l'amidon les couches concentriques qui le contiennent. Souvent ce vide n'est pas au centre, ainsi qu'on peut le remarquer en examinant la figure 154. Cette observation démontre déjà que la partie interne de l'amidon est consistante. Pour apercevoir les couches concentriques de l'amidon, on peut encore, d'après M. Payen, comprimer le grain d'amidon entre deux lames de verre : le grain s'ouvre en se déchirant et laisse voir son intérieur. M. Payen parvient, afin de démontrer d'une manière évidente la structure du grain d'amidon, à exfolier complétement la fécule. Quand on veut opérer une dissolution locale de la couche extérieure de l'amidon, il suffit de plonger dans de l'alcool aqueux de l'amidon chauffé à 180°; l'alcool s'évapore plus vite que l'eau, il reste sur chaque grain d'amidon une goutte d'eau qui perfore la couche environnante. Si l'on porte l'amidon ainsi perforé dans de l'eau alcoolisée, les couches internes de l'amidon se dilatent sous l'influence de l'eau avec plus de facilité que les couches externes; le grain d'amidon s'ouvre en quelque sorte comme une fleur.

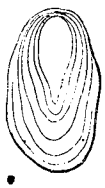


Fig. 154.

Les figures 155 et 156 représentent différents grains de fécule : les uns sont à l'état normal; les autres sont étoilés ou fendillés, comme cela s'observe dans les tubercules venus lentement à maturité complète. La figure 157 montre comment l'amidon se rencontre dans les cellules

intactes. Les figures 158 et 159 sont des grains de fécule du *Canna discolor*, chauffés d'abord à 205° et s'exfoliant dans l'eau.

Fig. 155.

Fig. 156.

Springel aurait eu l'occasion de voir les grains d'amidon en place dans le *Vallisneria Jacquinina*, sans altérer la plante ; de cette manière, il aurait observé que ces corps se multiplient précisément de la même manière que les champignons inférieurs, les spores des mousses et les grains du pollen, c'est-à-dire qu'une cellule donne naissance à une

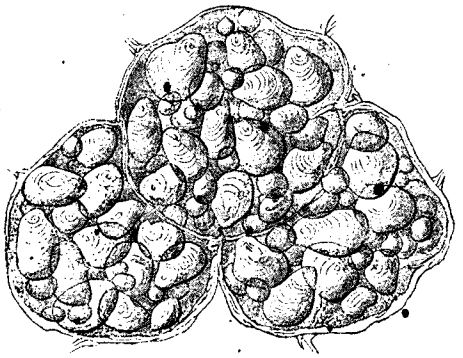


Fig. 157.

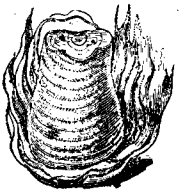


Fig. 158.

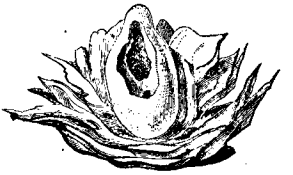


Fig. 159.

autre par pullulation ou division, ou bien qu'une cellule en développe trois ou quatre autres dans son intérieur ; d'où il paraîtrait que l'amidon semblerait être un organisme gastrique subsidiaire préparant les matières immédiatement appropriées pour leur nutrition.

Bischoff décrit les grains géminés, ternés, quaternés, aperçus par Leuwenhoeck, Turpin, M. Biot, et figurés par M. Payen. Il les compare à une double spore, telle que l'on en remarque dans les Lichens et les Champignons filamenteux. Il indique chez l'*Hedychium Gardnerianum* des grains qui passent de la forme de massue à toutes sortes de formes singulières qui ont souvent de la ressemblance avec un champignon à

chapeau, et qui laissent reconnaître tout particulièrement et avec netteté une composition stratifiée ou en forme d'écailles, chez laquelle chaque anneau principal montre de nouveau un nombre plus ou moins grand de stries extrêmement fines, parallèles ou courbes. Il est très-probable que ces formes singulières sont dues à des accidents produits par la résorption.

M. J. Münter trouve dans le *Gloriosa superba* des grains d'amidon jumeaux et triples, ressemblant à ceux qui viennent d'être décrits. Il remarque aussi des grains ayant des faces rectilignes et des faces courbes. Il déduit de l'examen de ces différentes formes, et en particulier des formes hémisphériques chez lesquelles le noyau est placé près de la surface courbe ou externe, et non près du point de contact, comme cela devrait avoir lieu si les couches venaient de l'extérieur : « 1° que les groupes ne peuvent être nés de la juxtaposition de deux grains primitivement séparés; 2° que la superposition des couches ne peut arriver du dehors sur chacun de ces granules réunis, puisque les couches sont plus épaisses précisément du côté des surfaces de contact. » Il faut remarquer que, bien que les cellules ne soient pas complétement remplies, des groupes se forment malgré cela. Il n'est cependant pas possible de les attribuer à la pression, car aucune marque de cette pression n'existe à leur surface. Du reste, les observations de M. J. Münter viennent confirmer celles de M. Payen : ainsi il ajoute que « les couches les plus voisines du centre sont les plus molles et les plus aqueuses, et moins consolidées que les externes. » Il admet, d'après ces diverses considérations, que les couches centrales, entourant le noyau, sont les plus jeunes, les périphériques les plus vieilles. Pour ce qui est du mode de production des groupes, il pense qu'il n'est pas possible d'établir des observations directes à cet égard, que cependant un état semblable à un mode de formation des cellules doit être accepté aussi pour les grains d'amidon; mais que ce mode de formation est un problème à étudier. M. Lindley expose la théorie suivante sur la formation de l'amidon : « 1° Que du mucus végétal est sécrété dans les cellules; 2° que des cytoblastes sont engendrés dans ce mucus; 3° que les cytoblastes, sous l'influence du pouvoir plastique de la vie, ne deviennent pas des cellules ordinaires, mais changent leur nature physique et chimique jusqu'à ce qu'ils soient finalement transformés en grains d'amidon. »

M. Hugo Moll s'exprime ainsi au sujet de la formation de l'amidon : « L'observation n'a encore rien appris sur le développement de l'amidon. Il est bien admis que les grains sont petits et ronds, et la constitution stratifiée prouve que l'accroissement ne dépend pas d'une dilatation de tous les côtés du grain originel, mais d'un dépôt successif de couches se produisant les unes après les autres. Sur la progression de la série on ne sait rien. On peut, comme cela est arrivé à MM. Payen et Münter, de ce que les couches internes sont les plus molles et les plus aqueuses, admettre que la couche la plus interne est la plus

jeune; on doit naturellement, lorsque l'on poursuit cette idée, accepter que toutes les vieilles couches se dilatent avec le dépôt de chacune de ces nouvelles couches, ou plutôt d'une nouvelle couche centrale, par l'accroissement du noyau, se changeant en une couche; on doit accepter aussi en même temps que plus elles sont vieilles, moins leur accroissement est uniforme, de sorte que l'excentricité du centre organique s'accroît avec la dimension du grain. On peut cependant, comme font MM. Fritzsche et Schleiden, de ce que les jeunes grains sont globuleux et que les couches les plus internes d'un grain bien formé possèdent de même une figure globuleuse, tandis que les couches externes montrent une épaisseur inégale sur leurs différents côtés, et que, bien plus, quelquefois deux grains d'amidon placés près l'un de l'autre sont enfermés par des couches externes communes, tirer la conclusion que la couche externe est la plus jeune. »

Selon M. Hartig, le grain d'amidon est composé : « 1° d'une membrane enveloppante plus externe, granuleuse; 2° d'une paroi cambiale externe non azotée, au-dessous de la précédente; 3° de lamelles de stratification d'une bande astathe terminée en spirale, à la place de laquelle sont fréquemment de petits grains globuleux de la même substance qui n'ont pas été réduits en lamelles par l'accroissement; 4° d'une membrane interne mince recouvrant la cavité intérieure. »

M. Payen avait déjà démontré que non-seulement les couches d'un grain d'amidon sont de moins en moins dures de la circonférence au centre, mais que chacune de ses couches en particulier n'est point homogène et ne présente pas les mêmes phénomènes que l'ensemble du grain. Il est même parvenu, à l'aide d'une dissolution froide de chlorure de chaux, à séparer de ces couches les parties les moins agrégées, de sorte que les plus petits grains n'acquièrent par l'iode qu'une teinte faiblement violette, rougeâtre ou fauve, ou même restent à peu près incolores, bien qu'ils laissent voir des couches concentriques.

M. Nägeli constate cette propriété au moyen du ferment de la salive, qui montre ainsi deux composés : l'un qui bleuit par l'iode, et l'autre qui n'acquiert cette propriété qu'après une transformation. D'après cela, ce savant considère les membranes cellulaires comme étant composées de deux substances, et propose ainsi une nouvelle nomenclature pour désigner les substances de l'amidon et les membranes cellulaires. Il appelle *granulose*, la substance qui bleuit par l'iode seul, et qui serait la substance de l'amidon chimiquement pure; et *cellulose*, celle qui ne bleuit pas dans les mêmes circonstances. Ce sont les mélanges de ces deux composés qui constitueraient les grains d'amidon et les membranes utriculaires. Quoique les proportions de la granulose et de la cellulose varient à l'infini, M. Nägeli subdivise ces mélanges en groupes caractérisés par des propriétés chimiques différentes. Deux réactions principales servent de base à cette classification : l'une, celle de l'iode, indique la proportion de granulose et de cellulose au milieu des dépôts de matières

étrangères; l'autre, celle des agents de gonflement ou de dissolution, tels que les acides, les alcalis et l'eau, sert à montrer l'état d'agrégation de chaque groupe.

Il distingue trois espèces pour la première réaction : l'*amyloïde*, le *mésamylin* et le *dysamylin;* pour la seconde, il en trouve également trois, qui sont : le *gélin*, le *médullin* et le *lignin*.

Voici les caractères de ces mélanges de *granulose*, ou amidon pur, et de *cellulose*.

L'*amyloïde* se teint immédiatement en bleu ou en violet par la teinture d'iode.

Le *mésamylin* n'est jamais coloré en bleu ou en violet par l'iode, à moins que celui-ci ne soit dissous dans l'iodure, le chlorure de zinc ou un chlorure alcalin, ou lorsque l'on ajoute de l'acide sulfurique.

Le *dysamylin* ne donne la couleur bleue ou violette par l'iode qu'après avoir été préalablement traité par l'acide azotique ou un alcali caustique.

Le *gélin*, à l'état sec, est corné ou cartilagineux; il se gonfle dans l'eau froide en une masse molle, gélatineuse ou muqueuse; il s'étend davantage encore dans l'eau bouillante et s'y dissout même lentement par une action prolongée.

Le *médullin sec* s'amollit dans l'eau froide et dans l'eau bouillante sans se gonfler sensiblement. Il se gonfle peu dans les acides affaiblis, et se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré, à la température ordinaire.

Le *lignin* est dur, même à l'état humide; il ne change pas sous l'influence de l'acide sulfurique affaibli, et ne se dissout pas du tout ou difficilement dans l'acide sulfurique concentré. Le lignin n'est détruit par l'acide sulfurique qu'après un traitement par l'acide azotique ou par les alcalis caustiques.

Suivant M. Nägeli, l'amidon se présente dans les plantes presque exclusivement sous la forme de grains simples. Ceux-ci peuvent rester tels ou devenir composés. Ces derniers sont formés de plusieurs ou de beaucoup de grains partiels que ce savant appelle *grains de cassure*. Les grains composés proviennent, soit de la division d'un grain simple : ce sont les *grains composés vrais;* soit de la réunion de plusieurs grains simples nés dans une même vésicule, et accolés les uns aux autres par pression : ce sont les grains composés faux. M. Nägeli appelle *grains demi-composés* ceux qui ont suggéré la théorie de Fritzsche, c'est-à-dire ces grains dans lesquels plusieurs autres de petite dimension semblent enveloppés par des couches qui seraient déposées.

Il pense que la naissance de l'amidon peut être expliquée de deux manières : l'amidon est formé dans le liquide et se dépose à l'état insoluble, quand la solution est à un certain degré de concentration; ou bien lorsqu'une substance organique en solution est transformée en amidon insoluble.

« Que l'on adopte l'une ou l'autre opinion, ajoute M. Nägeli, on

peut désigner le moment où le changement arrive, c'est-à-dire celui de la précipitation, comme le degré d'activité de la solution. Quand ce degré d'activité est atteint pour la première fois, il se sépare des formations solides comme dans la cristallisation. Une fois que ces formations ont commencé, elles attirent la substance en dissolution. Deux cas peuvent alors se présenter. Ou la production de l'amidon dans le liquide est faible, et alors il est pris par les grains existants à mesure qu'il se forme : dans ce cas, on trouve dans les cellules des grains de même âge et de même grosseur, ou seulement un gros grain dans chaque cellule. Ou bien la production de l'amidon dépassant la quantité nécessaire à la nutrition des grains qui existent déjà, la solution atteint son degré d'activité, et un nouveau dépôt de petits grains a lieu. Cette production de nouveaux grains peut arriver une fois, ou se répéter périodiquement ou continuellement. C'est à cause de cela que l'on a, à côté les uns des autres, des grains de diverses dimensions. Cependant l'inégalité de l'accroissement efface aisément les différences de la dimension originelle.

« Quand la dissolution présente les conditions favorables à la formation de l'amidon solide, les atomes se réunissent, se placent à côté les uns des autres, et forment une molécule ou un groupe de molécules qui se déposent autour de la première. Ce dépôt est favorisé par les courants qui ont lieu dans toutes les directions du liquide et qui favorisent la réunion des atomes. Il résulte de ce dépôt successif de molécules un corps poreux qui est pénétré par la solution. Celle-ci, introduite par des courants du liquide qui augmentent peu à peu avec la dimension des grains, apporte de la substance amylacée et de l'eau pour l'accroissement des particules existantes et la formation de nouvelles molécules. A cette époque, c'est-à-dire quand il s'établit, dans l'intérieur des grains, des courants suivant le rayon, ceux qui existaient au commencement dans le liquide et dans toutes les directions, et qui favorisaient le dépôt des molécules autour des premières déposées, cessent peu à peu à mesure que le courant radial devient plus prononcé. Les mouvements des atomes autour du grain prennent donc de plus en plus une direction perpendiculaire à sa surface ; et, quand ces atomes se réunissent à l'extérieur du grain en molécules, ces dernières sont apportées dans l'intérieur par les courants avec les atomes en dissolution. La forme des particules est d'abord globuleuse, mais elle change bientôt ; elle s'allonge suivant le rayon, parce que le dépôt d'atomes solides doit se répéter beaucoup plus souvent sur le côté externe et sur l'interne. La disposition radiale entraîne aussi un arrangement concentrique des particules, et une forme globuleuse des jeunes grains ; car ceux-ci, sans exception, sont sphériques dans les plus petits états accessibles à l'œil armé d'instruments grossissants.

» Puisque tous les phénomènes de l'accroissement montrent des directions concentriques et radiales, les particules doivent être ordonnées en couches moléculaires concentriques et aussi par des rangées de molé-

cules radiales. Le dépôt intérieur des nouvelles couches à l'usage de l'accroissement a lieu à cause de cela d'une manière identique ; de manière que toutes les couches entières ou séries de molécules sont intercalées là où il y a le moins de résistance. Mais le liquide ne nourrit pas simultanément et également toutes les couches de molécules, il avance de couche en couche en déposant de nouvelles molécules dans chacune. Aussi sa concentration diminue quand il arrive plus près du centre. Tous les grains d'amidon sont globuleux dans le principe et formés d'une substance compacte et homogène. Un peu plus tard, un noyau globuleux et mou se sépare et s'accroît peu à peu. A mesure qu'il grossit, il se partage concentriquement en un nouveau noyau sphérique, en une couche dense qui l'enveloppe immédiatement, et en une autre couche plus externe, mais molle, placée sous l'écorce ou la couche superficielle et la plus solide du grain. Cette exfoliation du noyau peut se répéter une ou plusieurs fois. Alors l'écorce et les couches nouvellement nées s'épaississent, puis elles se fendent concentriquement plusieurs fois. De la fente de chacune d'elles il résulte ordinairement deux couches plus denses et une couche plus molle entre elles ; rarement il se fait une couche dense entre deux couches molles. Cette multiplication des couches se continue de la circonférence vers le centre.

» Quand un certain nombre de couches se sont ainsi développées, un nouveau changement survient dans leur intérieur : elles acquièrent plus de densité. Cette modification, qui s'aperçoit dans les couches molles, se propage aussi de la circonférence au centre. Le noyau n'est pas toujours de la même forme ; il est globuleux, lenticulaire ou allongé. Quand il est globuleux, les grains croissent quelquefois également de tous les côtés, et conservent ainsi leur forme sphérique originelle. Mais très-souvent les grains à noyau globuleux prennent une structure excentrique et s'éloignent de la forme globuleuse.

» C'est qu'à une certaine distance du noyau les couches croissent plus d'un côté que de l'autre, et toutes dans la même direction ; elles se fendent ensuite seulement du côté le plus épaissi ; et dans ces fentes se montrent des couches unilatérales ou incomplètes qui forment des sortes de ménisques. De là l'excentricité du noyau et l'allongement du grain. Ce double changement de l'accroissement et de la forme augmente avec l'âge. Cependant il arrive quelquefois, plus tard, que cette irrégularité de la forme disparaît, de manière que des grains qui s'étaient d'abord allongés se rapprochent de la forme globuleuse. Il y a donc, d'après cela, deux périodes dans l'accroissement de ces grains simples : pendant l'une le grain s'allonge, pendant l'autre il s'épaissit dans le sens opposé. Ces grains partiels résultent de la division du noyau, qui peut se répéter plusieurs fois de manière à produire jusqu'à 30 et 40 grains partiels. »

Voici comment M. Nägeli explique la division du noyau : « Il est vraisemblable que la formation a lieu à l'intérieur de la couche moléculaire concentrique la plus interne ; là se trouve un groupe de très-

petites particules qui, normalement et à la faveur d'un dépôt de nouvelles molécules, sépare toujours sa partie externe comme une couche moléculaire concentrique, et sa partie interne comme un nouveau groupe central. Mais la force moléculaire ne serait pas simplement répartie autour d'un centre commun, elle existerait aussi autour de deux points en dehors de celui-ci. Dans des circonstances favorables, ces deux derniers *summum* des forces surpassent le premier. Au lieu d'une couche moléculaire concentrique, il se forme deux couches moléculaires excentriques qui peut-être s'intersectent, et sont encore incomplètes. Alors elles représentent ensemble une couche étranglée plus ou moins dans le milieu : cette couche enveloppe un groupe moléculaire central de même forme qui engendre une couche nouvelle moléculaire et un groupe qui tous deux sont étranglés plus profondément; ce mode de formation continue jusqu'à ce qu'il naisse deux globules séparés. Il y a à cette époque, dans l'intérieur du noyau, au lieu d'un groupe moléculaire central, deux groupes pareils, l'un à droite, l'autre à gauche du centre de couches originel, entourés chacun par une couche moléculaire globuleuse.

» Quand les grains partiels qui naissent de la division du noyau sont arrivés à un certain développement, on les trouve séparés par une fente qui naît ainsi : pendant la division du noyau, une couche très-aqueuse sépare de bonne heure les deux moitiés de la masse ovale qui représente le noyau originel, et enveloppe les deux noyaux ; cette couche très-aqueuse se montre plus tard comme une fente qui contient seulement de l'eau. Une semblable fente apparaît aussi entre le grain partiel né entre les couches et les couches déprimées sur lesquelles ce grain est appliqué par sa face déprimée. Ces fentes, formées d'abord en quelque sorte normalement, s'étendent à travers les couches externes enveloppantes en les déchirant. Elles atteignent d'autant plus aisément la surface que ces couches enveloppantes sont plus minces. A cause de cela, les grains dans lesquels des grains partiels naissent seulement tard, demeurent demi-composés toute la vie, tandis que ceux dont le noyau se divise de bonne heure ou qui produisent des grains partiels près de la surface, se changent bientôt en grains composés. »

Suivant M. Trécul, l'amidon proprement dit naît :

« A. Soit de la couche de protoplasma périphérique ; B. soit du protoplasma répandu dans la cavité cellulaire ; C. soit d'un produit de l'excrétion de la vésicule nucléaire ; D. soit dans l'intérieur de la vésicule nucléaire ; E. soit dans l'intérieur de quelques autres vésicules chromulifères ou incolores.

» Quand il naît du protoplasma périphérique, il peut être produit par l'épaisse couche qui recouvre souvent la surface interne des jeunes cellules : alors ce sont le plus ordinairement des grains simples qui se développent; ou bien il est formé dans de petites masses de consistance molle, sécrétées par l'utricule protoplasmique (dite utricule primordiale) ;

dans ce cas, il consiste très-fréquemment en granules d'une grande ténuité qui restent réunis en grains multiples ou agrégés. De semblables grains naissent aussi dans quelques plantes autour du nucléus.

» A la périphérie interne de la cellule se développe chez quelques plantes une couche homogène d'amidon gélatineux.

» Le grain d'amidon est une vésicule qui a beaucoup d'analogie par sa végétation avec la cellule végétale. Cette vésicule contient un protoplasma tout à fait liquide, d'autres fois de consistance molle et plus ou moins riche en matière amylacée.

» Ce protoplasma produit, de l'extérieur vers l'intérieur, des couches concentriques. S'il est très-riche en principe amylacé, la vésicule se remplit complétement; s'il est plus pauvre, il reste une cavité plus ou moins grande.

» Ces couches sont souvent marquées par une sorte de matière incrustante amylacée.

» Chaque couche concentrique a une végétation qui lui est propre : elle peut s'épaissir et se diviser ensuite en plusieurs couches secondaires, qui elles-mêmes peuvent donner naissance à des couches de troisième génération.

» Cet épaississement des couches est le plus souvent unilatéral, c'est-à-dire incomplet; de là l'excentricité du grain.

» Le contenu de la vésicule, au lieu de produire des couches concentriques, donne souvent naissance à des grains ou vésicules secondaires, et celles-ci à des grains de troisième ordre, etc.

» Ces grains secondaires ou partiels ont une constitution et une végétation analogues à celle de la vésicule mère.

» Ils peuvent naître quand celle-ci n'a produit encore aucune couche concentrique (de là les *grains composés* proprement dits), ou après que la vésicule mère a donné un nombre plus ou moins grand de couches concentriques (de là les *grains tardivement composés*). »

Dans ces derniers temps, M. A. Gris a démontré le rôle important que le *nucléus*, dans un grand nombre de cas, joue sur le développement de la matière amylacée (*Blé*, *Avoine*, *Maïs*, *Alopecurus*, *Commelina*, *Tradescantia*, *Arum*, *Emex*, etc.). Il a signalé la présence de la cavité interne du grain d'amidon, indiquée par plusieurs auteurs, en faisant des coupes minces et transversales des grains amylacés du maïs. Ces sections offrent une perforation dont le diamètre peut atteindre $0^{mm},0085$.

Ce naturaliste pense qu'on pourrait diviser les grains d'amidon en deux catégories : les *grains simples* et les *grains composés*, quel que soit du reste leur mode de formation et de développement. Il existe toutefois une grande différence entre les grains composés des *Avena*, *Alopecurus*, *Arum*, dont les éléments constituants grossissent, deviennent polyédriques, qui se conservent intacts jusqu'à la maturité de la graine, et ceux des *Mirabilis*, des *Rivina*. Ces derniers n'ont qu'une existence éphémère : ils ne présentent jamais de facettes polyédriques, leurs élé-

ments se séparent avant la maturité de la graine. Ainsi mis en liberté et confondus avec les petits grains qui pouvaient préalablement exister dans la cellule, ces éléments forment enfin, par suite de leur accroissement individuel et de leur pression réciproque, des masses compactes et volumineuses qui sont les moules internes exacts des cellules périspermiques.

M. A. Gris a également étudié avec détail le mode de résorption des grains amylacés lors de la germination dans des plantes appartenant à diverses familles monocotylédones et dicotylédones. Selon lui, la fécule se résorbe suivant deux modes particuliers : dans le premier, qu'il a appelé *mode de résorption locale*, le grain est attaqué par places, d'une manière irrégulière, rongé, troué, mis en lambeaux qui s'usent à leur tour, et finalement se réduisent en très-petits morceaux de forme irrégulière qui diminuent et se rongent de plus en plus, jusqu'à leur complète dissolution. A ce mode se rattache la fécule de tous les genres à grains simples qui ont été examinés. (*Triticum*, *Secale*, *Hordeum*, *Ægilops*, *Coix*, *Zea*, *Rheum*, *Rumex*, *Polygonum*), sauf celle du genre *Bromus*. Dans la tribu des Hordéacées, le grain d'amidon, avant d'être plus profondément et irrégulièrement attaqué, présente d'abord l'agrandissement et la multiplication de ses fissures primitives et la mise en lumière de ses zones concentriques amylacées, ou de sa stratification. Cette stratification est faiblement visible dans le *Blé*, l'*Hordeum zeocriton ;* elle l'est d'une manière plus sensible dans l'orge et le seigle vulgaires, et tout à fait remarquable dans les *Ægilops*.

Dans le deuxième mode de résorption, qui a été appelé *mode de résorption égale*, le grain (*Bromus*), ou l'élément partiel du grain lorsqu'il est composé (*Avena*, *Alopecurus*, *Arum*), ou a été composé à une certaine époque de son développement (*Mirabilis*, *Rivina*), semble se dissoudre d'une manière uniforme et par toute sa surface, qui demeure lisse.

Le volume des grains de l'amidon est extrêmement variable, non-seulement dans des espèces différentes, mais encore dans la même espèce, suivant l'âge ou le degré de développement de ces graines, et aussi suivant l'organe dans lequel il est né. Dans le même organe, le volume des grains variant suivant le degré d'accroissement de ceux-ci, il est souvent impossible d'indiquer le volume d'une espèce d'amidon déterminée. Ce qu'il y a de mieux à faire pour donner une idée exacte de la dimension des grains d'une espèce d'amidon, ce n'est pas de noter les *maxima* et les *minima*, c'est d'indiquer les moyennes par deux limites prises parmi les grains les plus communs, et de signaler en outre les *maxima*. Il est presque toujours inutile de donner les *minima* quand les grains sont de volumes très-divers, parce que ces *minima* sont les mêmes chez une multitude d'espèces, la plupart des grains commençant par de très-petites granulations. (M. Trécul.)

Nous allons donner la grosseur en millièmes de millimètre des différents grains d'amidon, d'après MM. Payen et Trécul :

Tubercules des grosses pommes de terre de Rohan	185,0
Racine de colombo (*Menispermum palmatum*)	180,0
Rhizomes volumineux du *Canna gigantea*	175,0
Rhizomes volumineux du *Canna discolor*	150,0
Rhizomes volumineux de *Maranta arundinacea* (*arrow-root* du commerce)	140,0
Plusieurs variétés de pommes de terre	140,0
Bulbes de lis	115,0
Tubercules d'*Oxalis crenata*	100,0
Tige d'un très gros *Echinocactus eriuaceus*	75,0
Sagou importé	75,0
Graines de grosses fèves	70,0
Graines de lentilles	67,0
Graines de haricots	63,0
Graines de gros pois	50,0
Fruit du blé blanc	50,0
Sagou non altéré (fécule de la moelle blanche du sagouier)	45,0
Grandes écailles des bulbes de jacinthe	45,0
Tubercules de patates	45,0
Tubercules d'*Orchis latifolia* et *bifolia*	45,0
Fruit du gros maïs (blanc, jaune et violet)	30,0
Fruit du sorgho rouge	30,0
Tiges volumineuses du *Cactus peruvianus*	30,0
Graine de *Naias major*	30,0
Tige de *Cactus pereskia grandiflora*	22,5
Graines d'*Aponogeton distachyum*	22,5
Tige du *Gingko biloba* (*Salisburia adiantifolia*)	22,0
Tige du *Cactus brasiliensis*	20,0
Fruit du *Panicum italicum*	16,0
Graines du *Naias major* à demi développées	16,0
Pollen du *Globba nutans*	15,0
Tige d'*Echinocactus erinaceus* (de serre)	12,0
Pollen du *Ruppia maritima*	11,0
Tige d'*Opuntia tuna* et *Ficus indica*	10,0
Tige d'*Opuntia curassavica*	10,0
Fruit du gros millet (*Panicum miliaceum*)	10,0
Tige de *Cactus* (*Mamillaria discolor*)	8,0
Écorce d'*Ailantus glandulosa*)	8,0
Tige de *Cactus serpentinus*	7,5
Racine de panais	7,5
Pollen de *Najas major*	7,5
Tige de *Cactus monstruosus*	6,0
Graine de betterave	4,0
Graine du *Chenopodium quinoa*	2,0

(M. Payen.)

Grains simples.

Bromus commutatus	3,0
Bromus brachystachyus et *secalinus*	5,0 à 7,5
Bromus tectorum	20,0
Bromus unioloides	20,0
Bromus sterilis	20,0
Paspalum stoloniferum	7,5
Panicum proliferum	7,5
Pennisetum longistylum	7,5 à 10,0
Pennisetum cenchroides	10,0 à 12,5
Cenchrus echinatus	20,0
Cenchrus spinifex	15,5 à 26,0
Anthephora elegans	32,5
Andropogon halepensis	12 5 à 22,5
Andropogon ischæmum	5,0 à 12,5
Sorghum saccharatum	7,5 à 12,5
Ægilops triaristata	42,5
Ægilops ovata et *triuncialis*	80,0
Friticum cristatum	37,5
Triticum squarrosum	35,0
Triticum rigidum et *imbricatum*	30,0
Triticum caninum	20,0
Elymus sibiricus, *striatus*, *glaucifolius*	30,0

Elymus tener	15,0
Secale montanum	30,0
Hordeum hexastichon { petits grains.	25,0
Hordeum hexastichon { gros grains .	5,0
Hordeum murinum	12,5
Hordeum pratense	10,0
Triticum sylvaticum	7,5
Carex atrata, distans, ovalis	3,0
Carex hordeiformis et *pseudocyperus*	4,0
Carex caucasica et *paniculata*	5,0
Carex depauperata	6,0
Carex pulicaris	12,5 à 15,0
Isolepis setacea	5,0
Isolepis holoschœnus	7,5
Isolepis prolifera	10,0
Scirpus atrovirens	5,0
Scirpus lacustris	7,5
Blysmus compressus	5,0
Heleocharis palustris	7,5
Cyperus longus	5,0
Cyperus fastigiatus	7,5
Cyperus rotundus	15,0
Juncus bufonius, tenageia et *conglomeratus*	12,5
Luzula campestris et *pediformis*	15,0
Luzula spadicea	10,0
Eriophorum vaginatum	5,0
Triglochin palustre	7,5
Alisma ranunculoides et *Sagittaria lancifolia*	10,0
Butomus umbellatus	12,5
Cardamomum majus et *minus*	2 à 3,0
et même	5,0

Potamogeton perfoliatus, Acorus calamus	7,5
Sparganium ramosum	5,0
Rumex nepalensis	2,5
Rumex pratensis	6,0
Rumex crispus	7,5
Rumex parviflorus	10,0
Emex spinosus	5 à 6,0
Rheum undulatum	15,0
Embryon du *Laurus canariensis.*	4 à 10,0
Laurus nobilis	5 à 8,5
Acanthus spinosus	3 à 3,5
Cicer sativum.	20 de long. sur 15 de larg.
Pisum sativum	35,0 sur 25,0
Pisum arvense	27,5 sur 17,5
Pisum maritimum	22,5 sur 17,5
Ervum lens	30,0 sur 20,0
Vicia faba	40,0 sur 27,5
Vicia sativa, pisiformis et *villosa*	30,0 sur 20,0
Lathyrus odoratus	32,5 sur 20,0
Lathyrus rotundifolius	22,5 sur 15,0
Lathyrus sylvestris	22,5 sur 12,5
Phaseolus lunatus et *sphæricus*	37,5 sur 25,0
Phaseolus vulgaris et *nanus*	30,0 sur 20,0
Phaseolus multiflorus	30,0 sur 15,0
Dolichos sesquipedalis et *sinensis*	25,0 sur 17,5
Dolichos biflorus	20,0 sur 17,5
Dolichos unguiculatus	17,5 sur 12,5
Arachis hypogea	7,5
Onobrychis sativa	10,0

Grains composés.

	Grains composés.	Grains partiels.
Poa arundinacea	40,0 à 50,0	2,0 à 5,0
Poa eragrostis	30,0 sur 20,0	2,0 à 5,0
Lolium perenne	30,0 sur 22,5	»
Lolium multiflorum	22,5	»
Eleusine coracana	27,5 sur 15,0	3,0 à 7,0
Alopecurus utriculatus	15,0 à 25,0	2,5 à 10,0
Alopecurus pratensis	30,0 sur 15,0	»
Phleum alpinum	» 20,0	2,0 à 3,0
Phleum asperum	40,0 sur 25,0	5,0 à 12,5
Phleum Michelii	» 25,0	1,0 à 2,0
Arrhenatherum bulbosum	» 22,5	»
Aira flexuosa	25,0 sur 15,0	»
Aira pulchella, præcox et *caryophyllea*	» 10,0	»

(M. Trécul.)

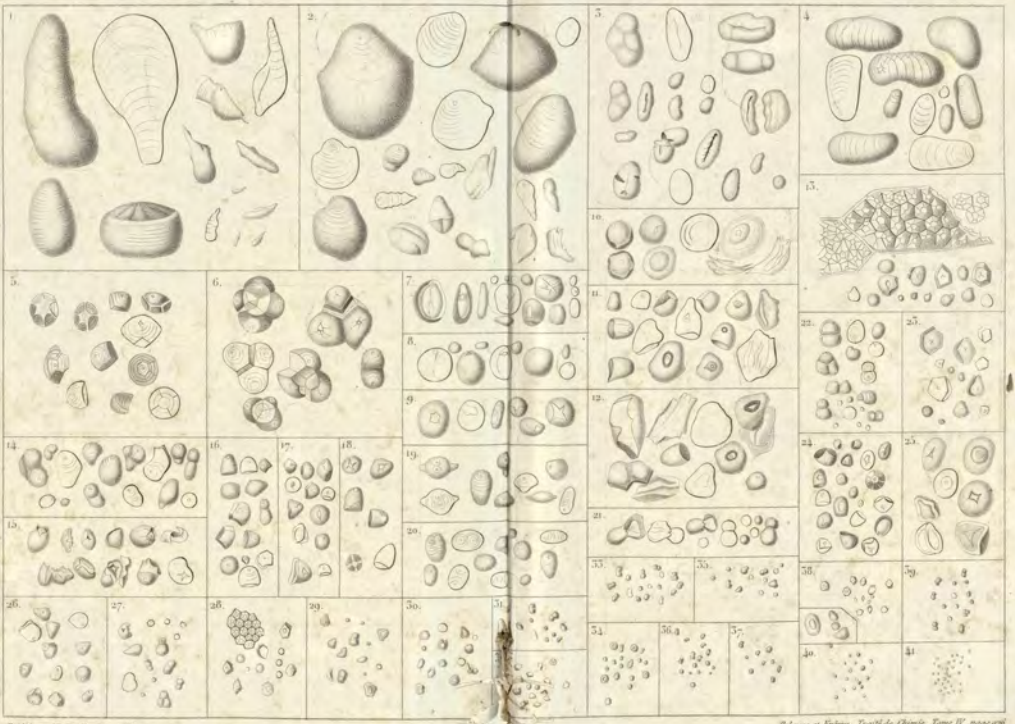
La planche ci-contre représente dans quarante et une cases différentes les formes et dimensions comparées de diverses fécules amylacées, d'après la description qui a été donnée par M. Payen :

1. Fécule du *Canna gigantea* : les plus gros grains de cette fécule atteignent une longueur de 175 millièmes de millimètre.
2. Fécule du *Maranta, arundinacea* atteignant une longueur de 140 millièmes de millimètre.
3. Amidon des cotylédons de fève ; la longueur maxima de ses grains est de 75 millièmes de millimètre.
4. Fécule des tubercules d'*Oxalis crenata* dont la longueur parvient à 85 millièmes de millimètre.

5 et 6. Grains détachés et grains agglomérés de la moelle du *Cycas circinalis* (sagou) ; la longueur des plus gros grains atteint 50 millièmes de millimètre.

7. Amidon de blé, 45 à 50 millièmes de millimètre, les plus gros.
8. Même amidon où l'orifice est rendu apparent après avoir été chauffé à la température de 220°. Vu dans l'alcool à 0°,85.
9. Le même, attaqué par une gouttelette d'eau restée après l'évaporation de l'alcool.
10. Le même, gonflé, puis exfolié et en partie dissous par l'eau mise en excès.
11. Fécule de sagou rosé du commerce ; une partie des grains ont été gonflés et déformés par la chaleur.
12. Fécule de sagou blanc dont les altérations annoncent que l'élévation de la température, en présence de plus d'eau, a eu lieu dans sa préparation.
13. Amidon de maïs ayant au plus 25 millièmes de millimètre.
14. Fécule d'un bulbe de jacinthe : quelques grains doubles, dimensions *maxima*, 45 millièmes de millimètre.
15. La même, s'exfoliant dans une vieille écaille.
16. Fécule des batates : 40 millièmes de millimètre ; quelques grains doubles et apparence de grains tronqués.
17. La même, chauffée à 200°, ce qui rend, dans l'alcool, l'opercule plus visible.
18. La même fécule commençant à s'hydrater après évaporation de l'alcool.
19. Fécule d'*Orchis bifolia* : quelques grains à deux opercules (bile) et doubles cônes latéraux.
20. Fécule d'*Orchis latifolia* : grains ovoïdes, spiriformes, etc., à un et deux opercules.
21. Grains de fécule d'un tubercule de pomme de terre dont on avait arrêté la végétation, et granules se formant aux dépens des gros grains qui se désagrégent ; granules plus développés, dont plusieurs sont adhérents deux à deux, et d'autres attaqués dans leur orifice par une solution à 0,005 de soude qui, gonflant seulement la substance amylacée intérieure, lui fait faire hernie au dehors par l'opercule.
22. Fécule du *Cactus peruvianus* : grains arrondis, simples, doubles, triples ; 25 à 30 millièmes de millimètre.
23. Amidon du sorgho rouge : quelques grains polyédriques ; les plus gros ont 30 millièmes de millimètre.
24. Amidon des graines d'*Aponogeton distachyum* : grains polyédriques tronqués et à base rentrée ; 22 millièmes de millimètre.
25. Le même, gonflé par une dissolution de soude.
26. Amidon du *Cactus cereus grandiflorus* : 20 millièmes de millimètre.

Formes et dimensions de l'amidon des diverses plantes, d'après M. Payen.



Publié par Victor Masson, et Fils.

Pelouze et Frémy. Traité de Chimie. Tome IV. page 676

27. Amidon du *Cactus brasiliensis* : graines doubles, triples ; 18 millièmes de millimètre.
28. Amidon du fruit du *Panicum italicum* : 16 millièmes de millimètre ; grains polyédriques soudés.
29. Fécule du *Cactus flagelliformis* : 15 millièmes de millimètre.
30. Amidon de l'*Echinocactus crinaceus* : 12 millièmes de millimètre.
31. Fécule du *Cactus* (*Opuntia*) *tuna* : 10 millièmes de millimètre.
32. Amidon de l'écorce de l'*Ailantus glandulosa* : 7 à 8 millièmes de millimètre.
33. Fécule du *Cactus curassavicus*.
34. Fécule du panais. Quelques grains en bourrelet ; 7 millièmes de millimètre.
35. Fécule du *Cactus* (*Opuntia*) *ficus indica*.
36. Fécule du *Cactus serpentinus* : grains doubles ; 7 millièmes de millimètre.
37. Fécule du *Cactus monstruosus*.
38. Amidon du millet (*Panicum miliaceum*) : quelques grains polyédriques ; 9 millièmes de millimètre. On voit dans un angle, au-dessous, quatre grains gonflés par la dissolution de soude.
39. Fécule du *Cactus* (*Mamillaria*) *discolor* : quelques grains doubles ; 8 millièmes de millimètre.
40. Amidon de la graine de betterave ; grains globuleux, dont les plus gros ont 4 millièmes de millimètre.
41. Amidon de la graine du *Chenopodium quinoa* : globuliforme, ayant au plus 2 millièmes de millimètre.

ALEURONE.

L'aleurone, découverte en 1855 par M. Hartig, se rapproche beaucoup de la fécule par la grosseur, la forme et la coloration de ses grains ; mais elle en diffère, ainsi que des autres formations granuleuses que les utricules renferment, par la rapidité avec laquelle elle se dissout dans l'eau, dans les acides affaiblis et dans les alcalis. C'est à cette solubilité qu'elle doit d'avoir échappé jusqu'à ce jour à l'observation. Elle est caractérisée par la coloration rouge-brique que son contenu, et non sa membrane-enveloppe, acquiert sous l'influence d'une dissolution d'azotate acide de mercure. Elle a, d'ailleurs, un autre caractère distinctif dans l'apparence fovéolée de sa surface, qui est due à un grand nombre de petites vacuoles situées sous sa membrane-enveloppe.

L'aleurone, traitée par la teinture d'iode, se colore en brun jaune comme le nucléus ; tandis que, sous l'action de ce réactif, la fécule bleuit.

Elle est insoluble dans l'huile, l'alcool et l'éther ; on peut la laver dans l'huile, comme la fécule dans l'eau, et l'obtenir ainsi sous la forme d'une poudre parfaitement pure.

L'aleurone n'est pas toujours incolore : elle est verte dans le *Pistacia*, bleu indigo dans les cellules marginales d'une variété de *Cheiranthus annuus*, rose rouge dans l'*Hibiscus*, brune dans une espèce d'*Arachis*, jaune dans l'*Ailantus*, le *Frangula*, le *Myristica*, le *Lupinus luteus*.

L'aleurone est aussi répandue que l'amidon, sinon davantage, au moins dans l'albumen et dans l'embryon des végétaux. On rencontre l'aleurone tantôt simultanément avec l'amidon, comme dans les *Onobrychis caput-galli*, *Erythrina corallodendron*, *Trifolium vesiculosum*, *Medicago sativa*, *Arachis hypogea*, *Carya amara*, *Curcubita pepo*, etc.; tantôt, et c'est le cas le plus fréquent, elle existe seule, comme dans les *Colutea orientalis* et *arborescens*, *Lupinus varius*, *Xanthium strumarium*, *Magnolia tripetala*, *Sideroxylon spinosum*, etc. Quand les Légumineuses ont un albumen, l'aleurone existe souvent à la fois dans l'albumen et dans l'embryon : ainsi on la rencontre dans les *Ceratonia siliqua*, *Cassia fistula*, *Bauhinia tomentosa*, etc. Dans d'autres familles, l'embryon contient souvent seul de l'aleurone, tandis que l'albumen renferme de l'amidon : tels sont les *Rumex maximus*, *Rheum undulatum*, *Emex spinosus*, *Boerhaavia scandens*, *Rivina lævis*, *Phytolacca esculenta*, etc.

(M. TRÉCUL.)

AMIDON. $C^{12}H^{9}O^{9},HO$.

PROPRIÉTÉS. — L'amidon ne présente jamais la pureté d'un principe immédiat cristallin ; il contient toujours une petite quantité d'une substance azotée de nature albumineuse, et laisse par la combustion des traces de cendres. (M. JACQUELAIN.)

L'amidon et la fécule retiennent constamment de l'eau qu'on ne doit pas toutefois considérer comme de l'eau de combinaison.

La fécule égouttée renferme environ 45 pour 100 de son poids d'eau ; la fécule séchée à l'air humide, 25 pour 100 ; celle qui est conservée dans des magasins secs, 18 pour 100.

Pour distinguer immédiatement une fécule à 35 pour 100 d'eau d'une fécule à 18 pour 100, on les jette sur une plaque métallique chauffée à 100° : celle qui contient 35 pour 100 se soude, l'autre reste pulvérulente.

Le tableau suivant indique la quantité d'eau que peuvent contenir des échantillons d'amidon soumis à des degrés différents de dessiccation.

COMPOSITION DE L'AMIDON.	FORMULES.	ÉQUIVALENTS.	EAU hygrométrique p. 100.	AMIDON sec p. 100.
Amidon anhydre (combiné avec l'oxyde de plomb)	$=C^{12}H^{9}O^{9}$	1912,5	»	»
Amidon séché de 100° à 140° (vide sec).	$=C^{12}H^{9}O^{9},HO$	2025	»	100,00
Amidon séché à 15° (vide sec)	$=C^{12}H^{9}O^{9},2HO$	2250	10,00	90,00
Amidon séché à l'air (20°, hygr. 0,6)	$=C^{12}H^{9}O^{9},4HO$	2475	18,18	81,82
Amidon séché à l'air saturé d'humidité	$=C^{12}H^{9}O^{9},10HO$	3150	35,71	64,39
Amidon égoutté le plus possible	$=C^{12}H^{9}O^{9},13HO$	3712,5	45,45	54,55

(M. PAYEN.)

Les grains d'une fécule qui contient 35 pour 100 d'eau ont entre eux une adhérence notable; ils ne passent plus au travers des tamis fins; en les pressant dans la main, on en fait des pelotes assez consistantes. La fécule peut être dans un état d'hydratation plus avancé encore, constituant alors ce qu'on nomme la *fécule verte* : c'est la fécule humide obtenue du traitement des tubercules et séparée de l'eau par la seule action absorbante d'une aire à plâtre sur laquelle on l'a placée. La fécule verte contient 45 pour 100 d'eau; si on la projette en cet état par flocons sur des plaques chauffées à 150°, ses granules se gonflent brusquement et se soudent entre eux. Cette propriété de la fécule de pomme de terre est mise à profit pour imiter certaines formes de fécules exotiques connues dans le commerce sous le nom de *tapioka*, *sagou*, etc.

Lorsqu'on chauffe l'amidon à 200°, il éprouve un changement isomérique très remarquable, et se transforme en un corps soluble dans l'eau, qui a été nommé *dextrine*.

Si l'on introduit de la fécule humide dans un tube de cuivre fermé, et que l'on porte ce tube à une température de 170°, la fécule se transforme en dextrine sous l'influence simultanée de l'eau et de la pression.

L'eau chaude exerce une action rapide sur l'amidon. Si l'on met 1 partie de fécule dans 15 parties d'eau, et qu'on élève lentement la température du liquide, on voit, dès que la température est arrivée à 55° environ, la consistance du liquide changer : il devient épais et mucilagineux ; l'*empois* commence à se former à cette température, et augmente surtout de 72° à 100°.

En regardant l'empois au microscope, on voit que les grains de fécule sont tous fendus ; les couches intérieures, en s'hydratant, se sont considérablement développées ; les grains de fécule ont augmenté alors de trente fois leur volume.

On peut détruire par le refroidissement l'empois que la chaleur a produit : lorsqu'on soumet, en effet, de l'empois à une température de — 10°, les parties internes de l'amidon qui s'étaient développées dans l'eau bouillante, se contractent sous l'influence de l'eau froide, rentrent dans leur enveloppe, l'empois perd sa consistance, et la liqueur reprend sa fluidité première.

Lorsqu'on a fait bouillir de l'amidon dans de l'eau, les granules ont atteint un degré extrême de ténuité, et peuvent passer à travers les pores d'un filtre de papier ; mais si l'on remplace le filtre de papier, qui est toujours grossier, par un filtre à pores plus étroits, qu'on prenne pour filtre, comme l'a indiqué M. Payen, les radicelles d'un bulbe de jacinthe, l'amidon est alors complétement retenu, et l'eau passe parfaitement pure.

Nous avons dit précédemment que l'amidon peut, dans certains cas, éprouver un genre de désagrégation tout à fait particulier, et se trans-

former en granules. Pour obtenir des granules d'amidon, on chauffe de l'amidon pendant deux heures à 150° dans une marmite de Papin, avec de l'eau; la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, des granules qui ont à peine 2 millièmes de millimètre, et qui ressemblent aux petits grains de fécule. Cette expérience curieuse, que l'on doit à M. Jacquelain, permet de ramener toutes les fécules au même état, et de produire des granules qui ont la dimension des plus petits grains de fécule naturelle.

Plusieurs corps jouissent de la propriété de faire prendre l'amidon en empois; nous citerons particulièrement la soude qui, dans la proportion de 0,02, fait augmenter l'amidon de soixante-quinze fois son volume.

L'amidon peut être isolé de la liqueur alcaline, il suffit de sursaturer par l'acide acétique, et d'ajouter de l'alcool à la liqueur acide. Toute la fécule se précipite sous la forme d'un magma volumineux. Quelle qu'ait été la durée de l'action de l'alcali, le poids de la fécule isolée et desséchée est très-sensiblement le même que celui de la fécule employée. Le précipité récemment formé s'hydrate, devient translucide, et se sépare ensuite presque totalement sous la forme d'une masse volumineuse et blanche; cependant une petite quantité de matière reste en dissolution ou plutôt en suspension.

Le chlorure de zinc jouit également de la propriété de transformer l'amidon en un empois tout à fait semblable à celui que produit l'eau chaude; à froid, il ne se liquéfie pas; mais, à 100°, il se liquéfie, et au bout de douze heures il devient assez liquide pour traverser les filtres de papier. (M. Béchamp.)

L'alcool, même bouillant, est absolument sans action sur l'amidon et n'en dissout pas la plus faible trace.

L'amidon, qui est généralement considéré comme un corps neutre, peut cependant se combiner avec certaines bases, comme la chaux, la baryte et l'oxyde de plomb; l'analyse de ces composés a permis de déterminer la capacité de saturation de l'amidon. On fait dissoudre dans ce but une partie d'amidon dans 150 parties d'eau bouillante, et l'on précipite cette dissolution par de l'acétate de plomb ammoniacal. Le composé qui se forme ainsi a pour formule : $(PbO)^2,C^{12}H^9O^9$.

L'iode exerce sur l'amidon une action toute caractéristique. Il le colore en bleu foncé. La coloration que l'on obtient dans ce cas varie avec l'agrégation de l'amidon : elle est ordinairement bleue ou violette, et dans quelques cas elle devient rouge, lorsque l'amidon a éprouvé une désagrégation partielle.

L'*iodure d'amidon*, lorsqu'on l'expose à la lumière, se détruit; l'iode qu'il contient se transforme en acide iodhydrique. (M. Guibourt.)

Lorsqu'on expose de l'iodure d'amidon, tenu en suspension dans l'eau, à une température de 66°, il devient incolore et reprend sa couleur par le refroidissement. (Lassaigne.)

L'iodure d'amidon, parfaitement sec, est contracté par de faibles proportions d'acides ou de sels; un dix-millième de chlorure de sodium suffit pour produire ce phénomène. L'iodure d'amidon résiste à une température de 200° sans se décomposer, pourvu qu'il ait été préalablement desséché ; dans cette circonstance, l'iode préserve l'amidon de la désagrégation.

Lorsqu'on a desséché de l'amidon, et qu'on l'arrose avec une dissolution d'iode dans l'alcool anhydre, l'iodure bleu ne se forme pas ; une goutte d'eau détermine immédiatement la coloration de l'amidon.

Il a été impossible de déterminer les proportions exactes d'amidon et d'iode qui entrent dans l'iodure d'amidon. Les quantités d'iode combinées paraissent varier avec l'état d'agrégation de l'amidon : tout porte à croire que la combinaison de l'iode avec l'amidon doit être comparée aux combinaisons que les matières colorantes contractent avec les tissus dans la teinture. Cette coloration peut être regardée comme l'effet d'une précipitation mécanique de l'iode et non comme une combinaison chimique.

Il résulte de recherches récentes : 1° Qu'une solution d'iodure d'amidon reste bleue, même à la température de l'ébullition, toutes les fois qu'on y maintient un excès d'iode; 2° que la décoloration de ce corps par la chaleur est due à la séparation de l'iode, dont les vapeurs restent en suspension à la surface du liquide ; 3° que le phénomène de recoloration des liqueurs refroidies n'est dû qu'à la dissolution de cette vapeur d'iode qui de la surface du liquide rentre dans sa masse.

(M. E. Baudrimont.)

D'après d'autres observations, la décoloration de l'amidon serait due également à trois causes : 1° la disparition d'une partie de l'iode, qui est chassé de la dissolution par la chaleur; 2° l'élimination d'une autre partie de l'iode, qui a formé une espèce de combinaison encore inconnue avec l'amidon, formant un composé incolore qu'on peut bleuir par l'addition du chlore ou de l'acide azotique; 3° la modification de l'amidon qui se désagrége assez à la température de l'ébullition, sous l'influence de l'iode, pour devenir réellement soluble, et même se transformer en glucose. (M. J. Personne.)

Lorsque de la fécule de pomme de terre est broyée avec de l'eau, la liqueur filtrée se colore en bleu par l'iode ; cette coloration ne s'observe pas pour l'amidon de blé traité de la même manière, parce que ses grains, bien plus ténus que ceux de la fécule, ne s'écrasent pas sous le pilon. (M. Redwood.)

Le tannin précipite l'amidon de sa dissolution.

L'amidon sec peut se conserver indéfiniment sans s'altérer; il n'en est pas de même de l'empois, qui, dans les temps chauds, s'altère, s'acidifie, se transforme en dextrine, en eau et en acide lactique. La matière azotée que contient souvent l'amidon paraît avoir de l'influence sur cette transformation.

L'amidon absorbe lentement à froid le fluorure de bore en se liquéfiant, mais sans se colorer.

Lorsque l'amidon est soumis à l'action de la chaleur avec du peroxyde de manganèse, il se dégage du chloral et de l'aldéhyde métacétonique. A la distillation sèche, l'amidon donne les mêmes produits que le sucre et le glucose.

D'après Braconnot, lorsqu'on traite de l'amidon par de l'acide azotique d'une densité de 1,5, l'amidon se dissout entièrement; la liqueur, étendue d'eau, laisse déposer une substance qui a été nommée *xyloïdine* ou *azotate d'amidon*. La xyloïdine, au contact d'un sel de fer au minimum, dégage du bioxyde d'azote, le sel de fer passe au maximum, et il se dépose de l'amidon qui est soluble dans l'eau. (M. Béchamp.)

Une dissolution concentrée de chlore ou d'hypochlorite de chaux transforme l'amidon en eau et en acide carbonique. La réaction, commencée à la température de l'ébullition, peut se continuer sans le secours de la chaleur.

Tous les acides étendus paraissent agir sur l'amidon; ils le désagrégent d'abord, et le transforment ensuite en dextrine et en sucre. Parmi les acides organiques solubles dans l'eau, on ne cite jusqu'à présent que l'acide acétique qui n'exerce aucune action sur la fécule. Aussi emploiet-on souvent la fécule, dans l'analyse commerciale, pour reconnaître la présence d'un acide énergique dans le vinaigre. Lorsque le vinaigre est pur, il n'agit pas sur l'amidon; s'il contient de l'acide sulfurique, même en très-petite quantité, il peut, sous l'influence de la chaleur, opérer rapidement la dissolution de l'amidon.

Fig. 160.

L'ammoniaque n'exerce également aucune action sur l'amidon; cette propriété peut servir pour l'essai des sels ammoniacaux. Si l'on ajoute à la solution d'un sel ammoniacal 4 centièmes de son poids de fécule, puis goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée (*fig.* 160), une dissolution titrée de soude caustique, celle-ci déplace par degrés son équivalent d'ammoniaque et s'empare de l'acide; aussitôt que le sel est complétement décomposé, un léger excès de soude n'ayant plus d'acide à saturer réagit sur la fécule, fait gonfler les grains, et donne lieu à une sorte d'empois. Il sera donc facile de connaître la richesse de la solution saline en ammoniaque par la quantité équivalente de soude employée à la décomposer. (M. Payen.)

L'acide sulfurique est surtout employé pour modifier l'amidon. Lorsqu'on traite 500 parties de fécule par 1000 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique, et qu'on fait passer dans la liqueur de la vapeur d'eau pour l'échauffer également, l'amidon se dissout rapidement; si l'on sature l'acide par du carbonate de chaux, on trouve dans la liqueur de la dextrine ou du sucre.

L'inspection des formules suivantes rend compte de ces transformations :

Amidon..... = $C^{12}H^{9}O^{9},HO$.
Dextrine..... = $C^{12}H^{9}O^{9},HO$.
Glucose, ou sucre d'amidon.... = $C^{12}H^{9}O^{9},2HO$.

On voit donc que la transformation de l'amidon en glucose est due à une véritable hydratation. Il nous reste à parler maintenant d'une modification qu'éprouve l'amidon, lorsqu'on le met en présence d'une substance que l'on a nommée *diastase*.

DIASTASE.

On savait depuis longtemps que l'orge germée, mise en digestion dans l'eau à 70° environ, donne une liqueur gommeuse et dense, qui devient ensuite sucrée; cette liqueur, aromatisée avec du houblon et soumise à la fermentation, forme la bière. La théorie de la fermentation de la bière est restée pendant longtemps inconnue; elle a été complétement éclaircie par les observations de M. Dubrunfaut sur la propriété que possède l'infusion de malt de convertir à 60° l'amidon en sucre, et surtout par la découverte importante de la diastase, qui est dûe à MM. Payen et Persoz. Ces chimistes ont prouvé que, dans la germination des semences d'orge, d'avoine, de blé, etc., il se forme près des pousses et des racines une substance qui a pour propriété caractéristique de désagréger l'amidon et de le transformer d'abord en dextrine, et en second lieu en sucre. C'est cette propriété qui lui a fait donner le nom de *diastase*.

Propriétés. — La diastase est incristallisable, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Le sous-azotate de plomb ne la précipite pas; lorsqu'on la fait agir à la température de 70° sur l'amidon, elle le désorganise rapidement et le transforme d'abord en dextrine et ensuite en glucose. MM. Persoz et Payen ont reconnu que 1 partie de diastase opère la dissolution de 2000 parties d'amidon.

L'amidon peut être transformé en glucose en l'abandonnant avec de la chair putréfiée, de la levûre de bière, du suc gastrique, des membranes animales, etc., ce qui semblerait prouver que la diastase n'est pas un principe particulier. (M. Bouchardat.)

L'action de la diastase est complétement annihilée par la présence des acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, phosphorique, tartrique, oxalique et citrique. L'acide formique ne fait qu'entraver la fluidification; avec l'acide arsénieux, elle est d'abord arrêtée, mais elle se rétablit bientôt. Le tannin entrave également l'action de la diastase; les acides acétique et cyanhydrique ont une action très-faible et même nulle. La potasse, la soude et la chaux l'arrêtent complétement; la magnésie, l'ammoniaque et les carbonates de ces bases ne font que l'entraver. Les

sulfates de fer et de cuivre, le bichlorure de mercure, l'alun, l'azotate d'argent, le sous-acétate de plomb, l'acétate de cuivre l'arrêtent en partie. Les alcaloïdes et leurs sels ne l'entravent que très-légèrement. Les huiles essentielles, la créosote, l'alcool et l'éther n'exercent aucune influence.

Dans la fabrication de la bière, lorsque l'orge germée est mise en dissolution dans de l'eau à 70°, la diastase qui s'y trouve transforme l'amidon en glucose; ce sucre, éprouvant ensuite la fermentation, donne à la bière son principe alcoolique.

ÉTAT NATUREL. — La diastase, extraite d'abord de l'orge germée, s'est rencontrée dans toutes les céréales germées, autour des pousses de la pomme de terre, près des bourgeons de l'*Ailantus glandulosa;* en un mot, dans toutes les parties de l'organisation végétale où l'amidon doit se dissoudre avant de servir à former de nouveaux tissus.

EXTRACTION. — Pour obtenir la diastase, il faut traiter l'orge germée par de l'eau à 25° ou 30°, qui dissout la diastase, et de plus une matière azotée. On porte la liqueur à 75°, afin de coaguler la matière azotée de nature albumineuse qui se trouve dans l'orge; on précipite ensuite la diastase par de l'alcool absolu. Pour purifier la diastase, il est nécessaire de la redissoudre dans l'eau et de la précipiter de nouveau par l'alcool.

DEXTRINE. $C^{12}H^{9}O^{9},HO$.

PROPRIÉTÉS. — Ce corps dévie vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux (M. BIOT). Cette propriété lui a fait donner le nom de *dextrine*.

La dextrine est solide, incristallisable, soluble dans l'eau, dans l'alcool étendu, et insoluble dans l'alcool anhydre. Elle présente la même composition que l'amidon et la gomme arabique, mais on la distingue facilement de ces deux substances aux caractères suivants :

1° La dextrine n'est pas colorée par l'iode, qui bleuit la matière amylacée.

2° L'acide azotique bouillant transforme la dextrine en acide oxalique, tandis qu'il convertit la gomme en acide mucique.

3° Lorsqu'on ajoute une petite quantité de potasse caustique dans une dissolution de dextrine, et qu'on y verse ensuite goutte à goutte une dissolution de sulfate de cuivre, le mélange prend une teinte d'un beau bleu, et dépose, par l'ébullition, du protoxyde rouge de cuivre. La gomme arabique ne présente pas ce caractère. (M. TROMMER.)

4° La dextrine n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb.

La baryte et la chaux forment avec la dextrine des composés insolubles dans l'eau.

La dextrine ne précipite pas le sulfate de fer, elle trouble la dissolution de chlorure d'étain, et donne, avec l'acétate de plomb ammoniacal, un précipité blanc qui a pour formule : $(PbO)^2,C^{12}H^{10}O^{10}$. (M. PAYEN.)

En traitant 1 partie de dextrine par 5 parties d'acide azotique et un volume à peu près égal d'acide sulfurique, on obtient un précipité visqueux qui, broyé dans l'eau, se réduit en poudre. Ce précipité, lavé et séché, se dissout dans l'alcool à 90°. La liqueur, soumise à l'évaporation, abandonne une substance vitreuse et dure. On a donné à ce composé le nom de *dextrine dinitrique* de fécule; sa formule est exprimée par $C^{12}H^8O^8,(AzO^5)^2$. (M. Béchamp.)

Préparation. — On obtient la dextrine par différents procédés :

1° En soumettant l'amidon à une légère torréfaction.

2° En faisant réagir la diastase sur l'amidon, et en ayant soin d'arrêter l'opération avant la production du sucre.

3° En soumettant l'amidon à l'action des acides étendus.

La dextrine se fabrique pour les besoins de l'industrie par trois procédés différents.

Le premier, découvert par M. Payen et employé par M. Heuzé, a pour base la transformation de l'amidon en dextrine, sous l'influence des acides.

D'après ce procédé, pour transformer, par exemple, 1000 kilogrammes de fécule sèche en dextrine, on étend 2 kilogrammes d'acide azotique, à 36° ou 40°, de 300 kilogrammes d'eau ; on mélange ensuite la fécule avec cette eau acidulée, puis on la porte dans un séchoir à air libre.

Lorsque, par la dessiccation, les pains se brisent spontanément, on achève de les écraser à la pelle, et l'on étend la fécule en couches de 3 ou 4 centimètres, sur des tiroirs de laiton, dans une étuve où l'on maintient la température entre 110° et 120°. En une heure ou une heure et demie, la transformation est opérée.

Le deuxième procédé repose sur la transformation de la fécule en dextrine par la diastase.

On fait chauffer à la température de 75° un mélange d'eau et d'orge germée moulue (*malt*), et l'on y verse de la fécule petit à petit. Lorsque la dissolution de la fécule est opérée, on porte rapidement la température à 100° pour arrêter l'action de la diastase et empêcher la formation du glucose. On filtre la liqueur, et on la concentre dans une chaudière à vapeur munie d'un agitateur mécanique ; on pousse l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse.

La dextrine impure, ou *amidon torréfié*, se prépare encore dans les arts par une troisième méthode, en pulvérisant l'amidon des céréales et le chauffant graduellement jusqu'à 140° ou 160°, dans un four ou dans un cylindre de fer-blanc semblable à ceux qui servent à brûler le café.

L'opération est terminée, quand la matière est devenue d'un brun clair et qu'elle répand l'odeur du pain fortement cuit.

Usages. — La dextrine peut remplacer la gomme dans presque toutes ses applications. On l'emploie, sous le nom de *liocome*, pour les apprêts des indiennes et autres étoffes de coton, pour l'application des mordants

dans les impressions de couleur, le collage de certains papiers, etc. On s'en sert en chirurgie pour faire des bandages qui acquièrent en séchant une grande dureté, et qui peuvent ensuite être facilement enlevés au moyen de l'eau chaude.

PYRODEXTRINE. $C^{48}H^{36}O^{36},HO$.

La pyrodextrine est une matière solide, brune, cassante, brillante, et élastique comme la gomme lorsqu'elle n'a pas été entièrement desséchée. Elle est insipide, inodore, inaltérable à l'air. L'alcool faible n'en dissout que des traces; elle est insoluble dans l'alcool concentré et dans l'éther. L'eau la dissout facilement, et donne une dissolution visqueuse et collante semblable à une dissolution de gomme; elle a une belle couleur brun sépia. La pyrodextrine résiste à une température de 200°. L'acide azotique la transforme en acide oxalique. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus n'agissent que lentement sur elle, même à chaud; mais lorsqu'ils sont concentrés, ils la transforment en une poudre brune très-peu soluble qui se précipite. La pyrodextrine réduit le tartrate double de potasse et de cuivre, l'azotate d'argent et le chlorure d'or. Sa dissolution est décolorée par l'hydrate d'alumine. L'eau de baryte et l'acétate de plomb ammoniacal la précipitent surtout en présence de l'alcool.

La pyrodextrine est obtenue en torréfiant la fécule jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs piquantes ; à ce moment l'opération est terminée. On verse alors de l'eau sur le produit grillé et on le fait dissoudre à chaud. Cette opération a pour but de séparer la partie soluble de celle qui est charbonnée, et par conséquent insoluble; elle permet aussi d'atteindre les portions de dextrine et de fécule qui, emprisonnées dans la masse fondue, ont pu échapper à l'action du feu. On verse la dissolution dans un vase allongé, on abandonne au repos, et l'on décante le liquide clair et fortement coloré qui surnage le dépôt; puis le liquide est évaporé en consistance d'extrait. Cet extrait est ensuite divisé en petites masses pour être desséchées et torréfiées dans un four semblable à celui qui est employé dans les fabriques de dextrine. Il est nécessaire de ne chauffer que faiblement en commençant et tant que l'eau n'est pas entièrement chassée. Les petites masses se gonflent, toute l'humidité disparaît, et l'on obtient des sphères creuses que l'on brise et dont on termine la torréfaction de 220° à 230°. La pyrodextrine se présente alors sous la forme de masses spongieuses et légères comme le tannin. (M. GÉLIS.)

INULINE. $C^{12}H^{9}O^{9},HO$.

PROPRIÉTÉS. — Cette substance, découverte par Valentin Rose en 1804, est amorphe, blanche et insipide; elle est connue également sous les noms de *dahline*, *alantine*, *ményanthine*, *datiscine*.

Elle ressemble beaucoup à l'amidon, avec lequel elle est isomérique.

Toutefois elle dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux, tandis que la matière amylacée exerce la rotation vers la droite. (MM. MULDER, BOUCHARDAT.)

Chauffée, à l'état sec, à 100°, elle entre en fusion, devient gommeuse, et se transforme en une masse douceâtre fort soluble dans l'eau froide, qui a reçu le nom de *pyro-inuline*. L'inuline, soumise à la distillation sèche, donne de l'acide acétique coloré en brun. Jetée sur des charbons rouges, elle répand l'odeur du caramel.

L'action de l'eau permet de distinguer facilement l'inuline de l'amidon. L'inuline est en effet à peine soluble dans l'eau froide, se dissout au contraire très-facilement dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement en petits grains ; elle ne forme pas d'empois. Quoique l'eau distillée dissolve à peine 2 pour 100 d'inuline de dahlia, le suc exprimé des tubercules de cette plante contient en dissolution 12 pour 100 d'inuline, qui se dépose en partie après l'expression du suc. Cette transformation de l'inuline soluble en inuline insoluble s'opère à l'abri du contact de l'air.

L'eau seule peut transformer l'inuline en sucre incristallisable ; cette transformation est complète au bout de quinze heures.

Le sucre d'inuline ne paraît pas être identique avec le glucose ; il dévie à gauche les rayons de la lumière polarisée, comme le sucre interverti, mais le pouvoir rotatoire du sucre d'inuline est trois fois plus considérable.

Le sucre d'inuline, amené au bain-marie à l'état solide sans qu'il ait cristallisé, étant redissous dans l'eau, exerce la rotation vers la gauche, comme avant sa solidification.

Le pouvoir rotatoire du sucre d'inuline décroît comme celui du sucre de canne interverti, lorsqu'on élève la température de la dissolution qui le contient ; mais la loi de la décroissance n'est pas la même pour les deux sucres. (M. BOUCHARDAT.)

L'iode colore faiblement l'inuline en jaune et la rend insoluble dans l'eau froide.

Les acides la transforment d'abord en dextrine, puis en glucose.

La potasse la dissout à froid sans l'altérer ; si l'on ajoute un acide dans la liqueur, l'inuline se dépose.

L'acétate de plomb ammoniacal produit dans la dissolution d'inuline un précipité blanc et volumineux.

Le tannin précipite l'inuline de sa dissolution aqueuse.

Les sels de plomb, de cuivre et d'argent, sont réduits en présence de l'ammoniaque, par une dissolution bouillante d'inuline. (M. CROCKEWIT.)

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION. — L'inuline, extraite d'abord de la racine de l'*Inula helenium*, a été trouvée depuis dans les bulbes du dahlia, les racines de chicorée, d'aunée, de colchique, de pyrèthre et dans le topinambour.

Pour l'obtenir, il suffit de traiter par de l'eau bouillante ces différentes

racines préalablement râpées; la liqueur est filtrée à travers un linge, clarifiée avec un blanc d'œuf et évaporée jusqu'à pellicule : l'inuline se dépose par le refroidissement. Le topinambour contient 3 pour 100 d'inuline; les racines de dahlia en renferment 12 pour 100.

LICHÉNINE. $C^{12}H^{10}O^{10}$.

On rencontre dans plusieurs espèces de mousses et de lichens une substance ayant la même composition que l'amidon, mais dont les propriétés physiques sont différentes.

Cette substance, que l'on a nommée *lichénine*, est blanche, dure et cassante. Son odeur caractéristique rappelle celle des lichens. Elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La lichénine se transforme en dextrine sous l'influence prolongée de l'eau bouillante. L'iode la colore en jaune. Les acides étendus et bouillants la changent en glucose. L'acide azotique dilué la convertit à chaud en acide oxalique.

On extrait ordinairement la lichénine du *lichen d'Islande*.

Dans ce but on fait digérer du lichen bien divisé avec une dissolution très-étendue de carbonate de soude, et l'on répète cette opération jusqu'à ce que la liqueur ait perdu son amertume. On traite ensuite le lichen par de l'eau pure et bouillante. La liqueur, filtrée à travers un linge pendant qu'elle est chaude, dépose en se refroidissant la lichénine sous la forme d'une gelée blanche. On lave cette gelée à l'eau froide, puis on la soumet à la dessiccation.

EXTRACTION DE L'AMIDON.

L'amidon est la substance amylacée contenue dans les céréales; on l'extrait notamment du blé, du seigle, de l'orge, etc.

Les sept espèces de blés les plus employées sont désignées sous les noms suivants :

1° *Triticum sativum*, blé sans barbe ou froment vulgaire : une partie plus ou moins volumineuse de son périsperme est tendre ou blanchâtre, le reste demi-translucide ou corné.

2° *Triticum turgidum*, blé à grains arrondis, froment gonflé ou poulard, blé tendre ou demi-dur.

3° *Triticum monococcuum*, blé barbu.

4° *Triticum durum*, blé dur d'Afrique et de Tangarok, à grains plus ou moins pleins, cornés ou translucides.

5° *Triticum polonicum*, blé dur, dit de Pologne, remarquable par ses grains très-allongés, sa demi-transparence, etc.

6° *Triticum spelta*, froment épeautre.

7° *Triticum amyleum*, froment riche en amidon et l'un des plus propres à l'extraction de ce principe immédiat.

Ces blés peuvent se réduire industriellement à trois sortes principales :

1° Les *blés durs* ou *cornés*, qui sont les plus compactes, lourds, demi-transparents, fauves, les moins hygroscopiques, et qui donnent moins de son, une farine plus grisâtre contenant plus de matières azotées et grasses.

2° Les *blés demi-durs*, intermédiaires entre les deux autres : ce sont les plus généralement employés; leur périsperme est assez résistant, il se prête bien aux manipulations qui ont pour but de séparer la folle farine et le son.

3° Les *blés tendres* ou *blés blancs*. Ces derniers sont blancs, opaques, farineux; ils contiennent moins de matières azotées et grasses, et donnent une abondante farine blanche. (PAYEN.)

On peut apprécier, avec une exactitude suffisante, la proportion d'amidon contenue dans quelques aliments, en convertissant l'amidon en sucre au moyen de l'acide sulfurique, et dosant la quantité d'acide carbonique que dégage le sucre, sous l'influence de la levûre de bière, en se convertissant en alcool par la fermentation. (M. KROCKER.)

Le tableau suivant indique la quantité d'amidon pur contenu dans 100 parties de matière sèche :

	AMIDON.		GLUTEN. ALBUMINE.
	1re EXPÉRIENCE.	2e EXPÉRIENCE.	
Fécule de haricots pure	99,96	»	»
Farine de froment n° 1	65,21	66,16	19,16
Id. n° 2	66,93	67,42	13,54
Id. n° 3	57,70	57,21	21,97
Blé de Talavera	55,92	56,29	»
Froment de Whitington	53,06	51,84	17,11
Froment de Sandomir	53,83	52,92	17,18
Farine de seigle n° 1	61,26	60,56	11,94
Id. n° 2	54,84	54,12	18,71
Id. n° 3	57,07	57,77	»
Seigle (*Secale cereale*)	45,39	44,80	17,75
Seigle (*Secale cereale arund.*)	47,71	47,13	15,77
Avoine	37,93	36,90	18,00
Avoine du Kamtchatka	39,55	40,17	15,26
Farine d'orge de Darmstadt	64,93	64,18	»
Orge	38,62	37,99	17,81
Orge de Jérusalem	42,66	42,03	14,74
Farine de blé sarrasin	65,05	»	6,89
Blé sarrasin	43,80	44,45	9,96
Farine de maïs	77,74	»	13,66
Maïs	65,88	66,80	14,68
Millet	55,51	53,76	13,82
Riz de Giessen	85,78	86,63	7,40
Haricots	37,71	37,79	28,54
Pois	38,81	38,70	28,22
Lentilles	39,62	40,08	»
Pommes de terre (simplement séchées à l'air)	23,20	22,80	»
Id.	18,14	17,98	»
Id.	16,48	16,09	»

L'amidon se trouve mélangé dans ces grains à une substance azotée que l'on nomme *gluten*. Les blés les plus durs sont les plus riches en gluten ; ils contiennent toujours les plus fortes proportions de substances azotées, et en général, plus de matières grasses, de sels inorganiques, de matières cellulosiques, et moins d'amidon que les blés tendres. Il existe deux procédés différents pour séparer l'amidon du gluten. Le premier, qui est le plus ancien et le plus employé encore aujourd'hui, consiste à exposer les farines à une longue fermentation : le gluten se détruit alors, devient soluble et laisse l'amidon. Dans le second procédé, la farine est soumise à l'action d'un faible courant d'eau qui entraîne l'amidon et laisse le gluten sous la forme d'un corps visqueux et insoluble. Nous examinerons d'abord la première méthode.

On délaye les grains grossièrement moulus dans des eaux qui ont déjà servi à des opérations précédentes, et que l'on nomme *eaux sures*. Ces eaux contiennent de l'alcool, de l'acétate d'ammoniaque, du phosphate de chaux, des acides sulfurique, lactique et de la dextrine, et de plus une matière azotée en état de décomposition, qui ne tarde pas à déterminer la fermentation du gluten contenu dans la farine. Au bout de quinze à trente jours, la fermentation a déterminé la dissolution du gluten dans les acides des eaux sures, tandis que l'amidon a conservé son insolubilité et se dépose au fond du vase où la fermentation s'est opérée.

On lave à plusieurs reprises le dépôt jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire et incolore ; on le jette sur un tamis qui retient le son et une partie des substances étrangères : l'eau de lavage, qui est laiteuse, laisse bientôt déposer l'amidon. On trouve souvent à la surface du dépôt d'amidon quelques points colorés qu'on enlève avec une pelle de bois ; enfin l'amidon est placé sur un tamis de soie, puis versé dans des caisses trouées ou dans des paniers garnis de toile. Il y prend la forme de pains : lorsque l'eau est égouttée, on porte ces pains dans un grenier sur une aire épaisse de plâtre. Dès que les pains ont acquis la consistance convenable, on les partage en quatre morceaux réguliers, qu'on expose pendant vingt-quatre ou trente-six heures, si le temps est beau, dans un séchoir à air libre ; puis on achève la dessiccation dans une étuve dont on élève successivement la température de 40° à 80°. Si l'on élevait rapidement la température à 80°, les portions d'amidon encore humides pourraient se convertir en empois.

Ce mode de fabrication est le plus suivi ; il présente cependant des inconvénients graves. La décomposition du gluten est accompagnée d'émanations fétides qui se communiquent aux eaux sures et aux eaux de lavage : aussi repousse-t-on avec raison les amidonneries loin de toute habitation. De plus, le rendement en amidon est toujours de 10 pour 100 au-dessous de ce qu'il devrait être : les grains, au lieu de donner 50 pour 100 d'amidon, n'en fournissent que 40 pour 100. Cette perte est due certainement à la transformation d'une partie de l'amidon en dextrine sous l'influence des substances azotées et de l'acide lactique.

Le procédé suivant, qui est dû à M. Martin, permet de retirer de la farine une quantité plus considérable d'amidon.

On fait une pâte contenant 40 à 50 parties d'eau pour 100 de farine. On la pétrit afin de la rendre homogène, et on la laisse se reposer pendant près d'une demi-heure en été et près d'une heure en hiver. On la soumet ensuite au lavage mécanique qui se fait dans une espèce de pétrin demi-cylindrique, appelé *amidonnière*, garni latéralement de deux toiles métalliques par lesquelles l'amidon pourra s'échapper. La pâte y est soumise à l'action de filets d'eau formant gerbe, tandis qu'un cylindre cannelé, animé d'un mouvement de va-et-vient, fait rouler la pâte contre les parois. On peut placer dans une amidonnière jusqu'à 38 kilogrammes de pâte, et il faut quatre à cinq fois son poids d'eau pour la laver. Le gluten qui reste dans l'amidonnière devient tenace lorsque l'amidon a été entraîné complétement. Une certaine quantité de gluten étant entraînée pendant les lavages, on repasse l'amidon de la cuve par un tamis de soie ; on obtient ainsi un très-bel amidon que l'on dessèche par le procédé ordinaire.

Toutefois, comme quelques portions de gluten sont entraînées avec l'amidon, on soumet l'amidon brut à une fermentation de vingt-quatre heures, que l'on détermine au moyen de l'écume qu'on recueille au-dessus des vases de lavage, et qui contient probablement une petite quantité de ferment.

Cette méthode donne, comme nous l'avons dit, un rendement considérable en amidon, et de plus elle présente l'avantage de laisser entre les mains du fabricant le gluten, qui trouvera certainement d'utiles applications. On s'est déjà assuré que le gluten, frais, mélangé avec de la fécule et de la pomme de terre cuite, donne un pain de bonne qualité.

Le gluten, additionné de farine, fournit une très-bonne pâte à vermicelles et à macaronis. Le gluten produit dans les amidonneries est utilisé aujourd'hui par plusieurs fabricants qui en confectionnent une pâte à potage à laquelle ils ont donné le nom de *gluten granulé*. On le prépare en mélangeant le gluten avec deux fois son poids de farine, puis on granule ce mélange dans un cylindre garni intérieurement de chevilles de fer et dans lequel tourne continuellement un agitateur concentrique animé d'un mouvement de rotation de cinquante tours par seconde ; ce cylindre tourne en sens inverse. Les granules ainsi obtenus sont desséchés à l'étuve et passés dans des tamis de toile métallique de différentes grosseurs. Mélangé avec du son, le gluten donne un pain qu'on peut cuire au four et qui convient à la nourriture des animaux, surtout, lorsqu'on y ajoute un peu de sel. Enfin le gluten peut être employé pour saccharifier les féculles et déterminer promptement la fermentation des mélasses.

On exige dans le commerce que l'amidon de première qualité ait une forme particulière désignée sous le nom d'*amidon en aiguilles*. Ce caractère indique une grande pureté ; il tient à la forme lenticulaire de

l'amidon du blé, forme qui donne aux grains, quand ils sont juxtaposés, une certaine adhérence. Le retrait produit par la dessiccation rompt cette adhérence avec uniformité, en sorte que les pains d'amidon, après l'étuvage, sont composés d'aiguilles se prolongeant de la circonférence au centre dans une profondeur de 6 à 8 centimètres.

Par le procédé de *lavage*, dit *procédé Martin*, 100 kilogrammes de farine donnent de 40 à 42 kilogrammes d'amidon de première qualité, et de 18 à 20 d'amidon de deuxième qualité.

Par le procédé de *fermentation*, dit *ancien procédé*, 100 kilogrammes de farine produisent de 28 à 30 kilogrammes d'amidon de première qualité, 12 à 15 d'amidon de deuxième qualité, et l'on perd la totalité du gluten.

EXTRACTION DE LA FÉCULE.

On extrait la fécule de la pomme de terre (*Solanum tuberosum*) (*fig.* 161). Les variétés les plus employées pour cette fabrication sont la *patraque jaune*, le *schaw d'Écosse*, la *tardive d'Irlande*, la pomme de terre dite de *Sibérie*, et celle connue sous le nom de *ségonzac*.

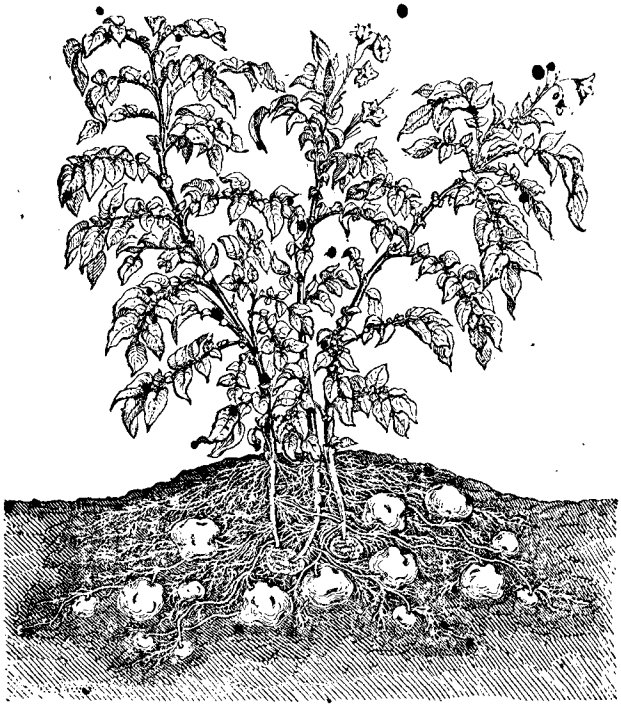


Fig. 161.

La *patraque jaune* est celle qui donne le plus de tubercules pour une

égale superficie de terrain, et le plus de fécule pour un poids égal de tubercules. Elle contient 23 pour 100 de fécule.

Le *schaw d'Écosse* est une variété hâtive qui a plus de chance d'échapper à une maladie spéciale.

Le tableau suivant montre la quantité de tubercules et de fécule que produisent pour une même superficie les différentes variétés de pommes de terre :

VARIÉTÉS.	TUBERCULES POUR UN HECTARE.	FÉCULE à 4 équivalents d'eau.
Patraque jaune	23,000	5,300
Schaw d'Ecosse	20,000	4,400
Tardive d'Irlande	35,000	4,310
Ségonzac	20,000	4,160
Sibérie	25,000	3,500

(M. PAYEN.)

Les pommes de terre se conservent, comme les betteraves, dans des silos; on les préserve ainsi de la gelée. Les dimensions des silos ordinaires sont de 1m,5 à 2 mètres de largeur; 1 mètre de profondeur; 20,30 et jusqu'à 100 mètres de longueur; les tubercules y sont amoncelés en talus ayant une inclinaison de 45° et recouverts de 30 centimètres de terre pour les préserver de la gelée.

La pomme de terre contient, suivant M. Payen, en moyenne, 20 pour 100 de fécule.

Ce chimiste a trouvé dans les pommes de terre :

Eau		74,00
Fécule		20,00
Épiderme, matières cellulosiques, pectose, pectine, pectates et pectinates de chaux, de soude et de potasse		1,65
Albumine et matières azotées analogues	1,50	
Arparagine	0,12	
Matières grasses	0,10	
Sucre, résine, huile essentielle (solanine?)	1,07	4,35
Citrate de potasse; phosphates de potasse, de chaux, de magnésie; silice, alumine, oxydes de fer et de manganèse	1,56	
		100,00

Avant d'être employés, les tubercules doivent être d'abord débarrassés de la terre qui imprègne leur surface, par un lavage à la main, ou mieux au moyen d'un cylindre pareil à celui qui sert au lavage des betteraves. Les pommes de terre sont ensuite soumises à l'action d'une râpe qui ne diffère de la râpe à betteraves qu'en ce que les dents de la scie sont plus

courtes pour déchirer plus facilement les cellules qui recèlent la fécule. La râpe est mue avec une grande vitesse; elle réduit en pulpe 15 hectolitres de tubercules par heure. La pulpe se rend directement sur un tamis où, par le moyen d'un filet d'eau continuel, il s'opère une séparation de la fécule d'avec la pellicule qui enveloppe les tubercules.

Les tamis dont on fait usage sont, ou des châssis armés d'une toile métallique, animés d'un mouvement qui fait retourner la pulpe pour qu'elle présente toutes ses surfaces à l'eau, ou des cylindres revêtus de toile métallique, et contenant dans leur intérieur des palettes qui divisent la pulpe et des brosses qui agissent sur la toile métallique: Les râpes et les tamis sont mus, soit par une chute d'eau, soit par un manége.

La fécule, entraînée par l'eau, est reçue dans des caves où elle se dépose; on brasse le dépôt, on le lave jusqu'à ce que la dernière eau soit incolore; on agite alors la fécule avec un peu d'eau, et on la passe à plusieurs reprises par des tamis assez serrés pour retenir le sable et la terre qui ont échappé au lavage des tubercules.

Après quelque temps de repos, on décante le liquide éclairci. Il s'est formé à la surface du dépôt une couche grisâtre, qui est enlevée à l'aide de racloirs, et qui est délayée à part et passée au tamis de soie, afin d'en extraire une partie de la fécule blanche qu'elle contient. La fécule, débarrassée de cette couche, qui a reçu le nom de *gras de fécule*, est remise en suspension dans l'eau claire et passée dans un tamis très-fin. Pour débarrasser la fécule grise, ou gras de fécule, des débris de tissus, il faut l'étendre sur une table ayant 7 mètres de long et 1 mètre de large, inclinée de 3 ou 4 centimètres, munie de rebords étroits. Une deuxième table inclinée en sens inverse, et une troisième, sont disposées sur le même bâti. Une pluie d'eau très-fine tombe par un robinet. Un ouvrier agite très-légèrement la superficie au moyen d'une brosse, et l'eau qui s'écoule lentement entraîne toutes les substances plus légères que la fécule; celle-ci, descendant beaucoup plus doucement, se trouve épurée avant d'arriver à l'extrémité de la troisième table. Il faut alors placer sous celle-ci un caniveau, afin que l'eau, entraînant de la fécule, soit dirigée vers un deuxième vase; puis on fait écouler toute la fécule épurée dans un autre cuvier. Lorsque les trois tables sont lavées, il est nécessaire d'enlever le caniveau et de décanter l'eau du cuvier dans un troisième vase; ceci fait, une autre opération peut être recommencée.

Lorsque cette fécule, ainsi que celle de la première opération, est suffisamment épurée, on la délaye dans un peu d'eau, et on la verse dans de petits baquets de bois percés de trous et garnis intérieurement d'une toile.

M. Hück et Stolz ont apporté d'importantes modifications dans l'appareil destiné à l'extraction de la fécule, afin d'en extraire la plus grande quantité des fécules. Nous allons décrire cet appareil d'après les indications données par M. Payen.

La figure 162 représente la disposition complète de l'appareil de ces fabricants.

La première râpe, A, opérant sur les tubercules, les réduit en pulpe qui tombe dans le récipient B à plan incliné. La pulpe, aspirée par une pompe P, est dirigée par un tube ascendant, C, vers la trémie alimentant le premier tamis, DE. La pulpe, après avoir été lavée par les jets d'eau des tubes *t*, *t'*, et délayée dans les parties D, E, tombe, par un caniveau de décharge, dans la trémie d'une deuxième râpe H ; là les morceaux échappés à la première râpe sont divisés en pulpe fine d'où de nouvelles quantités de fécule peuvent s'échapper. Cette fécule est extraite par un tamisage que facilite une injection d'eau des tubes *f*, *f'* dans le tamis IK ; la pulpe se rend, épuisée par ce dernier lavage, dans un réservoir extérieur qui la conduit vers un récipient spécial.

Les liquides chargés de fécule du premier tamis DE, et du deuxième IK, s'écoulent, par les récepteurs inclinés FG et LM, dans le premier tamis épurateur NO. Le liquide chargé de fécule s'écoule, à l'extrémité du récepteur de ce tamis, dans un récipient Q, où une deuxième pompe P' le remonte dans un second et dernier épurateur TU, à l'aide du tube Z. Après ces deux tamisages, la fécule est entraînée par l'eau sur le récepteur VXY. La fécule peut

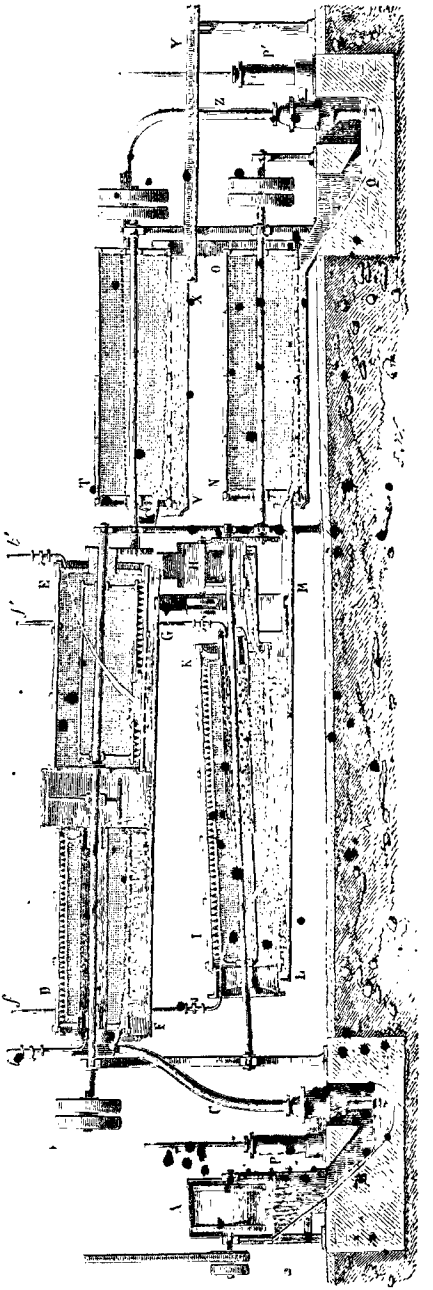


Fig. 162.

alors être recueillie soit par la méthode précédente, soit sur des plans inclinés. (M. PAYEN.)

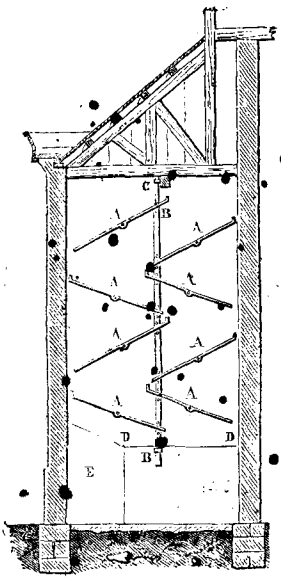


Fig. 163.

Lorsque la fécule est égouttée, on la sort des paniers sous forme de pains, et on la porte dans un séchoir à air libre, dont l'aire plâtrée absorbe encore une portion d'eau. Au bout de six à douze heures, on divise les *pains* en plusieurs morceaux, huit à douze ordinairement; on les répartit sur des étagères formées de linteaux de bois, où ils sont soumis pendant trois ou quatre jours à l'action d'un fort courant d'air. Au bout de ce temps, on écrase les pains avec un rouleau de bois, et l'on porte la fécule ainsi divisée dans une étuve chauffée au moyen d'un calorifère, qui amène un courant d'air chaud qui achève la dessiccation.

L'étuve généralement employée est celle de MM. Lacambre et Persac. La fécule (*fig.* 163), placée à l'étage supérieur, est amenée par le tuyau C sur des cadres de fer inclinés A, A, A, A, garnis de toiles métalliques, mobiles autour de leur centre, auxquels la tige verticale BB imprime des secousses continues qui font tomber la fécule, successivement d'un cadre sur l'autre; chaque châssis dépasse le précédent de $0^m,12$. L'espace E est occupé par des calorifères. La fécule, rencontrant ainsi de l'air de plus en plus chaud, se dessèche graduellement et arrive sur le plancher DD à un état convenable pour être conservée.

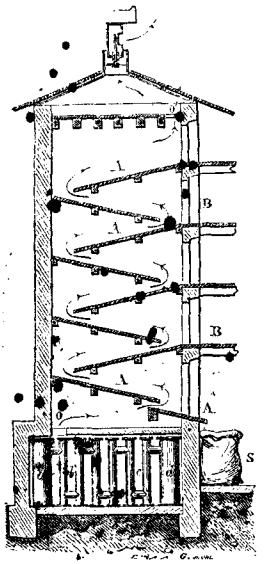


Fig. 164.

MM. Lacambre et Persac ont construit une autre étuve où la fécule est chauffée méthodiquement, en commençant à 40° à l'étage supérieur, pour arriver à 90° à la partie inférieure.

Voici la description de cette étuve, qui peut également servir à la dessiccation du malt :

Le calorifère est composé d'un foyer *a*, *b*, *c*, *d* (*fig.* 164); l'air, arrivant par des ouvertures latérales, s'échauffe au contact du calorifère et, entrant par l'ouverture O, suivant la direction indiquée par les flèches, sort chargé de vapeur d'eau par l'ouverture O', après avoir passé au-dessus des tablettes A, A, A. La fécule descend dans une direction

inverse; elle est répandue humide par les portes latérales B, B, se dessèche de plus en plus sur les tablettes inférieures, et tombe enfin sur la dernière tablette A, où elle est reçue dans des sacs.

Lorsque la fécule est séchée, elle est soumise à l'action d'un rouleau de fonte qui la divise et la dispose à subir l'action du blutoir. La fécule, au moment où elle doit être portée à l'étuve, contient encore une notable proportion d'eau; l'étuve doit donc être chauffée avec précaution. Elle est alors à l'état de *fécule sèche*, et ne contient plus que 4 équivalents d'eau ou 18 pour 100.

On ne dessèche ainsi que la fécule destinée à l'exportation; quant à celle qui est consommée par les fabriques de glucose ou par les distilleries voisines des féculeries, on se contente de la dessiccation sur l'aire plâtrée, et on la vend sous le nom de *fécule verte*.

En résumé, la série d'opérations relatives à l'extraction de la fécule est la suivante :

Trempe des pommes de terre. — Lavage. — Râpage. — Tamisage de la pulpe. — Dessablage de la fécule. — Épuration. — Tamisage fin. — Premier égouttage. — Deuxième égouttage sur plâtre. — Cassage. — Séchage à l'air. — Séchage à l'étuve. — Écrasage. — Blutage. — Emmagasinage.

Les résidus de la préparation de la fécule, composés de pellicules et de fragments de fécule qui ont échappé à la râpe, sont employés pour nourrir les animaux, lorsqu'ils proviennent de tubercules sains et qu'on a pu les comprimer et les faire sécher; souvent aussi on les convertit en glucose et en alcool.

La première eau de lavage des pommes de terre râpées est assez colorée; elle a peu d'odeur; mais comme elle contient de l'albumine, elle ne tarde pas à se putréfier et à répandre une odeur extrêmement infecte.

La présence de ce corps azoté dans les eaux de lavage des féculeries a donné à MM. Pasquier fils et Dailly l'idée de diriger ces eaux sur des terres arables pour les fertiliser.

La fécule verte étant employée directement dans plusieurs industries, il est important de pouvoir apprécier promptement la quantité de fécule qu'elle contient.

Dans ce but, M. Bloch a imaginé un petit instrument basé sur la propriété que possède la fécule sèche de former un hydrate défini à volume constant, quoiqu'il soit dans une grande quantité d'eau. Cet instrument, que l'auteur a appelé *féculomètre*, est tout simplement un tube de 35 centimètres de longueur, dont la moitié est divisée en 100 parties; il est fermé par un bouchon à l'émeri.

Pour faire un essai, on pèse 10 grammes de fécule soit sèche, soit verte; on les introduit dans le tube, on agite avec de l'eau, après avoir remis le bouchon pour ne rien perdre. Lorsque toute la fécule est délayée, on enlève le bouchon, et l'on fait couler quelques gouttes d'eau le long des parois, afin d'enlever les quelques gra-

nules qui y restent attachés : cette opération dure cinq minutes. On abandonne alors au repos jusqu'à ce que la fécule ne se meuve plus en renversant le tube. Une fécule de bonne qualité se dépose au bout d'une heure, tandis qu'une mauvaise fécule exige six heures. Après le repos complet, on lit le nombre des divisions occupées par la fécule. Cette lecture donne le titre de la fécule en centièmes ; c'est-à-dire que si le chiffre 75 est indiqué, les 100 kilogrammes de cette fécule contiennent 75 kilogrammes de fécule réelle et 25 kilogrammes d'eau. Une fécule sèche du commerce doit, si elle est de bonne qualité, marquer 82 pour 100 au minimum et 84 pour 100 au maximum.

On trouve dans le commerce plusieurs variétés de fécules provenant de plantes exotiques. Ces substances se distinguent de la fécule de pomme de terre en ce qu'elles n'ont pas d'odeur sensible, et, par conséquent, n'altèrent en rien la saveur des liquides alimentaires avec lesquels elles sont soumises à la coction.

Parmi ces matières féculentes nous citerons l'*arrow-root*, la *moussache*, le *tapioca*, le *sagou* et le *salep*.

L'arrow-root se prépare aux Indes et dans les colonies, en râpant des rhizomes de *Maranta arundinacea* ou des racines du *Curcuma angustifolia* et du *Tacca pinnatifida*. La poudre ainsi obtenue est lavée sur un tamis ; la fécule, entraînée par l'eau, tombe dans un récipient et se rassemble par le repos au fond du vase. On décante alors la partie claire du liquide, et l'on soumet le dépôt à la dessiccation. Cette fécule paraît moins blanche que l'amidon de blé, ce qui tient à sa moins grande ténuité et à sa transparence plus parfaite. Ses grains sont transparents, nacrés, beaucoup plus éclatants, et généralement plus gros que ceux de l'amidon ; mais ils ne sont jamais circulaires.

La *moussache* ou le *cipipa* est la fécule pure du *manioc* (*Jatropha manihot*), entraînée par le suc de la racine, soumise à l'expression, et qui a été lavée et séchée à l'air.

La même fécule, séchée par un procédé particulier, prend le nom de *tapioca*. On projette au travers d'une passoire la fécule encore humide sur une plaque lisse de cuivre ou de fer étamé, qui a été chauffée au-dessus de 100°. Sous l'influence de cette brusque élévation de température, chacune des petites masses de fécule arrivant sur la plaque métallique se convertit en grumeaux transparents de couleur blanche, et ayant la consistance de l'empois. Ces grumeaux, passés au travers de tamis à mailles plus ou moins serrées, se divisent en granules de différentes grosseurs, et sont livrés au commerce sous cette forme.

La moussache se distingue facilement de l'arrow-root par ses grains beaucoup plus petits et sphériques.

La fécule de *tolomane* ou de *tous les mois*, qui est extraite aux Antilles de la racine du *Canna coccinea*, est très-difficile à distinguer de la moussache et de l'arrow-root ; ses grains ont généralement une forme elliptique et atteignent une grosseur extraordinaire.

Les globules de sagou, mis dans l'eau, doublent généralement de volume, mais ne contractent aucune adhérence entre eux. Les grains qui les composent, isolés les uns des autres par l'agitation du liquide, et colorés par l'iode, se présentent au microscope sous une forme ovoïde, elliptique, ou elliptique allongée. Les grains elliptiques sont souvent rétrécis en forme de col à une extrémité, et ce col est quelquefois incliné sur l'axe. Les granules paraissent souvent coupés par un plan perpendiculaire à l'axe ou par deux ou trois plans inclinés entre eux.

(M. GUIBOURT.)

Le *sagou* se prépare avec la fécule extraite de la moelle du *Cycas circinalis*. On mélange cette fécule avec 50 pour 100 d'eau, et on la fait passer, en la pressant légèrement, au travers d'un châssis garni d'une toile métallique. Elle se trouve ainsi moulée en petits cylindres que l'on fait tourner dans un vase afin de leur donner la forme de boules. Ces boules sont placées avec soin sur un tamis et exposées pendant une minute environ au-dessus d'un courant de vapeur d'eau, qui les dessèche en partie. On achève de leur donner de la consistance en les chauffant dans une étuve à courant d'air.

Le sagou ainsi préparé reste blanc lorsque la température de l'étuve ne dépasse pas 100°; il prend une teinte jaune quand la chaleur s'élève jusqu'à 200°.

On obtient aussi du sagou en faisant subir le même traitement à de la fécule de pomme de terre.

Le *salep* se prépare en broyant des tubercules d'orchis épluchés, et en passant la matière ainsi écrasée au travers d'un tamis. Le salep le plus estimé vient de la Perse.

GLUTEN.

Avant de traiter de la panification, nous devons parler d'une substance azotée qui existe dans la farine : le *gluten*, découvert en 1742 par Beccari, médecin de Bologne.

En soumettant à l'action d'un faible courant d'eau la farine du froment, l'eau entraîne l'amidon, et laisse, comme nous l'avons dit, une substance filante et élastique, qui est le gluten.

Le gluten était considéré autrefois comme un principe immédiat pur; il est bien démontré aujourd'hui que le gluten, obtenu par la méthode que nous venons de rappeler, est un mélange de plusieurs substances appartenant à la série protéique.

En effet, lorsqu'on fait bouillir le gluten d'abord avec de l'alcool pur, et ensuite avec de l'alcool aqueux, on en dissout une grande partie, et il reste une substance grasse filamenteuse qui présente la plus grande analogie avec la fibrine animale, et qui a été nommée par MM. Dumas et Cahours *fibrine végétale*.

Les liqueurs alcooliques laissent déposer par le refroidissement un

corps qui paraît identique avec la caséine. Les liqueurs, amenées par la concentration à une consistance sirupeuse, sont précipitées par l'eau, et donnent une substance blanche de nature albumineuse, qui a reçu le nom de *glutine*.

Enfin, la glutine entraîne toujours en se précipitant une matière grasse que l'on peut séparer au moyen de l'éther.

On voit donc que le gluten est un corps très-complexe. C'est lui qui donne à la farine ses propriétés élastiques et consistantes, et qui permet à la pâte de devenir poreuse, lorsqu'il se développe dans la masse un corps gazeux qui est ordinairement l'acide carbonique.

Quand la farine de froment est de bonne qualité, le gluten présente les propriétés suivantes : Il est homogène, élastique, d'un blond jaunâtre, d'une odeur fade; placé dans une soucoupe, il doit s'étaler en plaques. Au contraire, si la farine est mauvaise, le gluten est grenu et difficile à rassembler dans la main; il offre souvent ce caractère quand la farine a été échauffée pendant la mouture du grain, par suite d'un mouvement trop accéléré des meules: la farine, dans cet état, a une odeur particulière, appelée odeur de *pierre à fusil*. Le gluten est soluble dans la potasse; un acide ajouté à la dissolution met le gluten en liberté sous forme de flocons gonflés. Le gluten se dissout facilement dans l'acide acétique; la dissolution est trouble; elle est difficile à filtrer; l'addition du carbonate d'ammoniaque détermine la précipitation du gluten. Cette dissolution acétique évaporée abandonne le gluten sous la forme de pellicule ou sous celle d'une gelée.

Si le gluten est mis en digestion dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique dans la proportion de 1 à 2 millièmes, il se divise et se dissout peu à peu, et donne par la filtration une liqueur limpide qui dévie à gauche les rayons de lumière, polarisée et qui se comporte absolument comme une dissolution d'albumine sous l'influence de la chaleur et des réactifs. (M. Bouchardat.)

Lorsque le gluten est délayé dans l'eau et abandonné à la température ordinaire, il s'altère complétement; il se gonfle peu à peu, dégage de l'hydrogène pur, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique; de plus, il se ramollit et même se fluidifie entièrement; l'eau dont il est recouvert a une réaction acide et contient de la leucine, du phosphate et de l'acétate d'ammoniaque; enfin le gluten se colore de plus en plus et finit par se dissoudre. Le gluten possède la propriété d'agir comme un ferment, pendant les différentes phases de sa décomposition. De Saussure a remarqué qu'avant d'éprouver la fermentation putride, le gluten peut faire subir une métamorphose remarquable aux substances amylacées : un mélange de farine de froment et d'empois d'amidon délayé dans l'eau et soumis pendant quelques heures à une température de 60° à 70°, perd sa consistance, se fluidifie, puis devient totalement sucré; la matière amylacée se trouve alors convertie, soit en dextrine, soit en glucose. Les mêmes phénomènes ont lieu en remplaçant la farine par du gluten

récemment préparé; le mélange devient alors transparent; il y a un faible dégagement d'acide carbonique; du reste, la réaction peut être faite à l'abri du contact de l'air. Les proportions de gluten dans les farines varient suivant l'espèce de blé, le climat, la nature du sol, les engrais, etc. Les farines sont estimées d'après leur richesse en gluten: les meilleures en contiennent 10 à 11 pour 100 à l'état sec; celles de qualité inférieure en donnent de 8 à 9 pour 100. Le gluten renferme trois fois son poids d'eau lorsqu'il vient d'être préparé.

PAIN.

On donne le nom de *farines* aux produits de la *mouture* de différentes graines, débarrassés par un *tamisage* des parties corticales qu'on appelle *son*. D'après les recherches de MM. Millon et Péligot, le son provenant du blé contient 8 pour 100 de matières cellulosiques, et le blé n'en contient à peu près que 1 ½ pour 100.

La *farine de froment* est principalement employée dans la préparation du pain, en raison de la forte proportion de gluten qu'elle contient. Dans les pays où les terres sont pauvres et ne peuvent pas être fumées pour produire du froment, on fait du pain avec la farine d'orge, avec la farine de seigle et même avec un mélange de ces trois céréales, connu sous le nom de *méteil*. Souvent on ajoute à de la belle farine de froment un peu de farine de seigle : on croit que cette addition maintient le pain plus longtemps frais; dans tous les cas, la farine de seigle communique au pain une saveur qui est assez recherchée.

Le blé renferme ordinairement 86 à 88 pour 100 de farine blanche; mais, par la mouture actuelle, on ne peut obtenir au blutage que 70 à 74 pour 100 de farine pouvant donner du pain blanc; 14 à 15 pour 100 restent avec les débris ligneux qui portent le nom de *son*. De ce son, on extrait, par une nouvelle mouture et un second blutage, une partie de la farine qui sert à faire du pain bis: le son de remoulage est alors donné comme aliment aux animaux ou employé dans l'industrie.

Le son retiré du froment est loin d'être une substance privée de propriétés alimentaires. Son exclusion de la farine contribue plus à la beauté qu'à la qualité du pain; en effet, le son renferme:

Eau	12,669
Sucre	1,909
Matière soluble non azotée (dextrine ou substances congénères)	7,509
Matière soluble azotée (albumine)	5,615
Matières azotées insolubles assimilables	3,867
Matières azotées insolubles non assimilables	3,516
Matières grasses	2,877
Amidon	21,692
Matières ligneuses	34,575
Matières minérales	5,514

(M. Poggiale.)

Nous donnerons ici la composition des principales farines :

	FARINE brute de froment.	FARINE de méteil.	FARINE de blé dur d'Odessa	FARINE de blé tendre d'Odessa	FARINE de blé tendre d'Odessa 2e qualité.	FARINE de service dite seconde.	FARINE des boulangers de Paris.	FARINE des hospices 1re qualité.	FARINE des hospices 2e qualité.
Eau	10,000	6,000	12,000	10,000	8,000	12,000	10,000	8,000	12,000
Gluten sec .	10,900	9,800	14,550	12,000	12,000	7,300	10,200	10,300	9,020
Amidon. . .	71,490	75,500	56,550	62,000	70,840	72,000	72,800	71,200	67,780
Glucose. . .	4,720	4,220	8,480	7,300	4,900	5,420	4,200	4,800	4,800
Dextrine . .	3,320	3,280	4,900	5,800	4,000	3,300	2,800	3,600	4,600
Son resté sur le tamis après le lavage. . .	0,000	1,200	2,300	1,200	0,000	0,000	0,000	0,000	2,000

Les farines sont livrées au commerce de la boulangerie avec des qualités différentes, mais dans un état qui permet leur emploi immédiat : cependant, dans quelques provinces, le meunier rend la farine contenant encore une certaine proportion de son, ce qui nécessite plusieurs blutages.

Un boulanger expérimenté reconnaît facilement une farine d'une bonne qualité; elle est d'un blanc mat tirant un peu sur le jaune; elle ne doit laisser voir à l'œil nu aucune trace de son, même lorsqu'on la comprime pour unir sa surface; sa pâte doit être élastique, homogène, susceptible de s'allonger et de s'étendre, elle doit faire *pâte longue* : celle qui perd le moins à l'étuve est la plus estimée.

La farine de moyenne qualité est d'un blanc mat et contient généralement plus de son; si on la serre dans la main, elle échappe entièrement, à moins qu'elle ne provienne de blés humides.

Les farines de blés durs sont généralement plus granuleuses, ou en poudre moins fine que les farines de blés demi-durs et tendres. Elles sont généralement moins blanches, moins humides, plus faciles à conserver; absorbent plus d'eau, et rendent plus de pâte et de pain.

Les farines de blés demi-durs se divisent en plusieurs sortes : 1° Farine *première* ou de *première qualité*, et de première blancheur, celle qui provient de la première mouture et du premier blutage, mêlée avec le produit de la mouture des premiers gruaux. Elle est employée dans la confection des pains blancs de la boulangerie, civile et se subdivise en plusieurs variétés. 2° Farine *deuxième qualité*, produit de la mouture des deuxième et troisième gruaux, et des blés de deuxième qualité. Elle est un peu moins blanche et donne un pain moins blanc et moins levé. 3° Farine de *troisième qualité*, encore moins blanche; on l'obtient par le remoulage des sons et des derniers gruaux. Elle est souvent mêlée à du seigle ou à de l'orge et à des premières criblures; on s'en sert pour confectionner un pain bis, lourd, d'une saveur peu agréable. 4° *Farine*

quatrième, ou basse farine, dernière qualité qui se rapproche le plus des remoulages ou *issues fines*. Elle contient des criblures, provient des débris des diverses moutures; très-souvent elle renferme les produits de la mouture d'issues qui, dans des opérations précédentes, n'ont pas été suffisamment atteintes par la meule. Elle s'avarie promptement et ne contient que peu de gluten. Elle sert à faire la colle de pâte et un pain brun destiné aux chevaux.

Les farines dites de *gruaux blancs* sont le produit de la mouture toute spéciale de blés demi-durs choisis, de belle qualité. Elles sont plus blanches que toutes les autres, exemptes de són ; elles contiennent aussi moins de substances grasses et salines. Elles servent à faire les *pains de gruaux* dits de *luxe*.

La farine de blé contient toujours une quantité d'eau qui varie de 6 à 25 pour 100; il faut compter sur 15 à 17 pour 100 pour les bonnes farines moulues et conservées dans les conditions atmosphériques ordinaires. La farine desséchée, exposée dans un lieu humide, ne tarde pas à fermenter, à s'échauffer, à se pelotonner; son poids augmente alors de 12 à 15 pour 100, et souvent il peut atteindre un chiffre encore plus élevé.

La farine chauffée pendant cinq à six heures à 160° ou à 165°, au bain d'huile, se déshydrate complétement. On a trouvé, par suite d'essais faits sur trente échantillons de farines de provenances diverses (Beauce, Brie, Vexin, Champagne, Picardie, Normandie), que le minimum d'eau est 14 pour 100, et le maximum 16 pour 100.

D'après des expériences faites sur neuf échantillons de farines des années 1846, 1847 et 1848, le minimum d'eau est 14 pour 100 et le maximum 18,2 pour 100. (M. Millon.)

La belle farine conservée pendant plusieurs jours à 20° ou 25° dans une chambre sèche ne retient que 9 à 10 pour 100 d'eau. (M. Rivot.)

L'humidité exerce une fâcheuse influence sur la farine; elle altère le gluten et rend ce dernier impropre à produire une bonne panification. D'autre part, elle favorise la formation des sporules de divers champignons qui, plus tard, se développent abondamment dans le pain, et dont l'introduction dans les voies digestives peut déterminer des accidents.

Les farines altérées ont une odeur et un aspect différents de ceux des bonnes farines; quelquefois elles sont transformées en grosses masses très-dures, d'une odeur prononcée de moisi, d'une saveur désagréable, acide, amère, douceâtre et même nauséabonde, qui laisse au fond de la gorge une sensation d'âcreté particulière. Souvent elles ont subi la fermentation putride, et alors elles sont infectes, d'un blanc terne ou rougeâtre, avec un goût âcre et piquant plus ou moins prononcé.

Le gluten peut offrir des variations dans sa qualité, suivant que la mouture a été plus ou moins rapide; il est d'autant plus altéré que la vitesse des meules a été plus accélérée, et par conséquent que la farine a été

plus échauffée. On dit alors que cette dernière sent l'*échauffé* ou la *pierre à fusil.*

Le gluten des farines altérées par la fermentation est long à se réunir dans le nouet de linge où l'on malaxe la farine; on ne parvient qu'avec peine à le rassembler en une seule masse, qui est bien moins consistante que le gluten fourni par une bonne farine. Desséché, il est dur, peu feuilleté et presque toujours assez fortement coloré. Il est donc important de pouvoir apprécier non-seulement la quantité, mais encore la qualité du gluten. Avec de l'habitude, on peut avoir recours à l'essai, qui consiste à mêler la farine avec un peu d'eau et à en faire une pâte qu'on étire entre les doigts. On juge de la qualité de la farine par l'élasticité plus ou moins grande de la pâte, due à la qualité et à la quantité du gluten qui y est contenu. (M. A. Chevallier.)

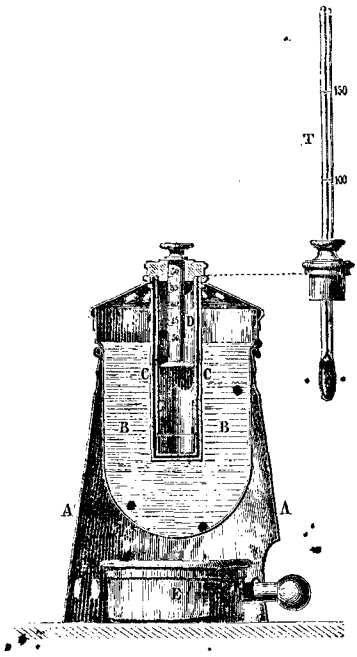


Fig. 165.

Pour atteindre le même but, Boland a imaginé un petit instrument qu'il a nommé *aleuromètre* (de ἄλευρον, farine, et μέτρον, mesure). C'est un cylindre creux, CC, de cuivre, long de 0m,15 environ, et de 0m,02 à 0m,03 de diamètre. Il se compose de deux pièces principales (*fig.* 165): l'une, D, de 0m,05 de hauteur, fermée à son extrémité, sorte de capsule pouvant contenir 15 grammes de gluten frais, se visse au reste du cylindre, et peut en sortir par la partie supérieure opposée à la capsule; de sorte que celle-ci étant chargée, il se trouve entre le gluten et la base de la tige mobile un espace vide, dont la hauteur représente 25° de la tige. Le petit appareil est placé dans un bain d'huile BB, qui repose sur le fourneau AA, et est chauffé à une température de 150° pendant dix minutes, par la lampe E; un thermomètre T permet d'apprécier le degré de chaleur du bain.

A cette température, le gluten se gonfle en augmentant de volume; il s'élève dans le cylindre, et atteint bientôt la tige graduée qu'il soulève plus ou moins. La longueur du cylindre de gluten boursouflé, ou la hauteur à laquelle s'est élevée la tige graduée, faisant l'office d'un petit piston, indique le développement du gluten par la cuisson, donne la mesure de sa qualité, et permet, par suite, d'apprécier les propriétés panifiables de la farine qui l'a fourni. Les bonnes farines fournissent un gluten qui peut augmenter de quatre à cinq fois son volume; lorsque celui-ci appartient à une farine altérée, il ne se boursoufle pas, devient visqueux et

presque fluide, adhère aux parois du cylindre, et développe même quelquefois une odeur désagréable ; celle du bon gluten rappelle l'odeur du pain chaud. Si le gluten, dans son développement, n'a pas atteint la tige, c'est-à-dire s'il n'a pas 25° de dilatation, la farine dont il provient doit être considérée comme impropre à une bonne panification. Voici quelques essais de farines faits avec l'aleuromètre :

	GLUTEN HYDRATÉ.	DILATATION de 7 grammes DE GLUTEN.
Farine d'Étampes	33 p. 100.	29 degrés.
Id.	33	35
Farine de Chartres	33	36
Farine de Brie	35	32
Id.	38	29
Farine de blé de Berg	30	39
Id.	32	50 maxim.
Gluten d'amidonnier séché en gros gruaux	»	38
Id. en fins gruaux	»	50

Le tableau suivant renferme les analyses immédiates des diverses farines obtenues avec des blés français et étrangers, et dont la quantité de gluten a été déterminée par l'aleuromètre :

	SON PUR LAVÉ et séché.	PELLICULE BLANCHE adhérente au son.	GRUAUX.	FARINE AFFLEURÉE.	GLUTEN hydraté pour 100 de blé.	GLUTEN hydraté pour 100 de farine.	DILATATION à l'aleuromètre.	GLUTEN SEC pour 100 de blé.
Blé du Roussillon	19,20	8,16	40,65	31,40	20,20	37,70	50°	10,50
Blé de la Beauce	19,44	8,16	40,65	31,35	22,30	30,82	40,5	11,62
Blé de la Nièvre	21,69	9,11	38,90	30,80	17,14	25,31	39	6,97
Blé du Lot	17,28	7,26	41,66	32,40	21,58	29,40	39	9,19
Blé de Châlons	22,81	9,59	41,40	32,40	19,75	30,13	32,5	8,70
Blé de Champagne	20,77	8,73	37,45	33,25	18,47	26,90	34,5	8,70
Blé de Picardie	19,61	8,24	39,70	32,24	24,22	33,46	50	10,00
Blé de Nantes	17,32	7,28	39,00	36,40	24,00	34,26	40,5	9,98
Blé de Berg	16,70	7,90	41,50	31,40	21,90	30,59	40	9,37
Blé de la Brie	16,67	7,00	43,91	28,20	24,86	34,43	36	10,38
Blé de Chartres	21,34	8,96	38,85	29,65	32,13	32,20	45	12,56
Blé de Gonesse	21,31	8,99	35,80	33,30	22,30	32,15	44,5	8,82
Blé de Melun	21,34	8,96	39,35	29,70	22,60	33,83	49	9,80
Blés de mars lavés et essorés : de Melun	20,32	8,53	41,25	28,06	21,38	30,74	47	9,13
Blés de mars lavés et essorés : de Ris (Seine-et-Oise)	22,36	9,39	40,60	26,00	20,39	30,74	40	9,17
Blés de mars lavés et essorés : de Ris (Seine-et-Oise)	21,65	9,10	40,75	27,80	21,35	31,41	5[illegible]	9,01
Blés de mars lavés et essorés : de Gonesse	21,80	9,42	42,60	25,80	26,66	32,86	45	10,52
Blés de mars lavés et essorés : de Montereau	21,45	8,00	38,40	31,70	20,35	29,02	39	12,55
Blés de mars lavés et essorés : de Montereau	21,45	12,70	35,40	39,05	16,20	25,13	42	11,62
Blés de mars lavés et essorés : d'Algérie	24,75	8,75	56,50	10,00	23,50	35,33	34	17,05
Blés de mars lavés et essorés : d'Algérie	24,75	13,00	51,75	9,80	19,50	31,68	40	17,78
Blé de Lieussain (Suisse)	22,51	9,47	39,65	27,84	22,53	29,47	46	8,78
Blé de Marianopolis (Crimée)	21,93	8,92	41,20	27,20	27,15	38,68	44	11,24
Blé de Tangarok	23,52	9,98	57,10	9,40	20,00	30,21	24	10,28
Blé de Russie	28,20	11,98	35,20	24,30	»	»	»	»
Blé de Ghirka	16 49	6,93	42,80	32,94	38,45	51,73	49	15,16
Blé d'Odessa	18,82	7,90	38,38	34,50	17,95	24,54	48	5,27
Blé de Sandomirka	25,41	10,65	54,81	8,70	18,61	29,25	17	13,00
Blé de Kubanca	22,63	9,51	55,65	11,62	32,80	48,75	38	13,58
Blé de Kœnigsberg (Prusse)	19,58	8,22	49,50	28,95	14,56	20,26	34,5	6,24
Id.	20,80	4,87	41,26	32,10	16,29	22,10	37,5	6,98
Blé de Pologne	17,60	7,74	47,95	27,15	30,80	42,34	40	11,17
Id.	22,48	9,45	57,72	10,20	31,30	45,53	41	12,57
Blé de Hambourg	22,25	9,35	57,70	10,77	22,14	33,00	37	9,33
Blé de Wismard	22,21	9,33	38,15	29,55	20,32	29,94	36,5	8,56
Blé du Mecklembourg	20,70	8,43	40,50	29,75	20,67	29,15	42	2,77
Blé de Belgique	21,67	9,10	41,60	27,15	19,90	23,92	45	9,40
Blé d'Égypte	24,44	10,27	39,89	25,00	18,58	19,00	18	7,77
Blé de Chypre	25,35	10,65	53,00	11,00	19,30	30,15	27	8,71
Id.	24,32	10,21	54,30	10,70	18,91	34,82	25	8,90
Blé d'Amérique	16,75	7,03	41,65	34,01	20,51	26,44	38	8,40
Id.	21,12	8,88	41,80	27,80	17,73	25,38	42	7,32
Blé d'Espagne	22,71	9,54	36,46	30,70	16,00	23,32	35	6,63
Id.	22,74	9,56	33,60	33,10	16,70	24,93	40	6,84
Id.	16,74	7,30	38,18	37,30	18,88	25,00	49	7,14
Blé de Naples	20,77	8,73	39,60	30,50	20,60	29,60	46	8,38
Blé d'Algérie	20,46	8,59	61,75	9,20	22,85	32,20	38	9,69
Blé d'Angleterre	21,72	9,13	35,40	32,60	21,60	32,70	38,5	9,40
Blé de Zélande	20,46	8,33	36,45	33,00	19,77	28,29	42,5	8,19
Blé de Lorraine	23,15	10,11	36,25	30,00	19,61	28,50	43,5	13,54

(Boland.)

On a proposé un autre mode d'essai qui est fondé sur la propriété que possède l'acide acétique étendu d'eau de dissoudre complétement la matière albumineuse et le gluten contenus dans une farine sans toucher à la matière amylacée, et sur la densité qu'acquiert la solution de ces

substances dans l'acide acétique, densité qui est d'autant plus considérable qu'il s'est dissous plus de matière albumineuse et de gluten, et, par conséquent, que la farine est susceptible de fournir une plus grande quantité de pain. L'instrument qui sert à cet essai a été nommé *appréciateur des farines;* il est gradué de manière que chaque degré représente un pain de 2 kilogrammes lorsqu'on emploie la quantité de farine contenue dans un sac de 159 kilogrammes. L'acide acétique doit être assez étendu d'eau distillée pour que l'appréciateur s'y enfonce jusqu'au degré 93. Ce liquide étant amené à la température de 15°, on délaye la farine dans autant de fois 31^{cc},25 d'acide acétique qu'il y a de fois 4 grammes de farine employée pour l'essai. On en prend ordinairement 24 grammes, que l'on broie dans un mortier de porcelaine en y ajoutant 186^{cc},5 d'acide acétique; on triture pendant dix minutes, afin de dissoudre le gluten, et l'on verse le mélange dans un vase plongé dans l'eau à 15°. Après un repos d'une heure il s'est formé un dépôt d'amidon et de son; on décante la liqueur surnageante qui est laiteuse, puis on plonge l'appréciateur. Le degré auquel s'enfonce l'instrument indique la quantité de pains de 2 kilogrammes que doivent donner 159 kilogrammes de farine. Cette quantité, lorsque la farine est de bonne qualité, varie de 101 à 104 pains ou degrés. Si l'on sature le liquide avec du bicarbonate de soude, le gluten abandonne l'acide et vient nager à la surface; on peut le recueillir sur une toile très-serrée, le laver à l'eau froide et l'obtenir avec toutes ses propriétés. A l'aide de cet instrument, on a pu indiquer la valeur d'une farine, sous le rapport du rendement, à un demi-pain près, évaluation suffisante pour une grande fabrication. (Robine.)

Les farines de qualité inférieure renferment souvent de la *nielle* (*Lychnis githago*), qui communique au pain un goût âcre. (M. Malaguti.)

L'examen microscopique d'une farine niellée permet d'y reconnaître les fragments pelliculeux d'épisperme de nielle. Une bouillie à l'eau, faite avec une farine niellée, est toujours âcre. La teinture éthérée de la farine niellée est d'une couleur jaune, et donne, par l'évaporation, 0,6 pour 100 d'une huile d'un jaune foncé, d'une saveur âcre rappelant celle du cuir gras. La farine de blé, soumise au même traitement, laisse 0,4 pour 100 d'une huile douce, presque incolore. (M. Legrip.)

Les blés mal criblés contiennent quelquefois de la graine de *mélampyre des champs;* la farine qui en provient peut être reconnue par le procédé suivant : On pétrit 15 grammes de la farine suspecte avec une quantité suffisante d'acide acétique étendu d'eau; on en forme une pâte molle que l'on met dans une cuiller d'argent. On chauffe graduellement jusqu'à dessiccation complète. Le petit morceau de pâte se détache alors de la cuiller; on le coupe : la coloration d'un rouge violacé que prend la partie interne de la section indique l'addition de farine de mélampyrée. (Dizé.)

On falsifie la farine de froment avec de la fécule de pomme de terre :

pour que cette falsification offre quelque intérêt, il faut introduire au moins 10 pour 100 de fécule dans la farine; il paraît qu'une farine qui contient 30 pour 100 de fécule rend la panification très-difficile. Cependant on peut fabriquer, avec parties égales de farine et de fécule, du pain qui est agréable; mais alors la farine doit être de première qualité, et la cuisson exige quelques précautions.

L'inspection microscopique peut faire découvrir la présence de la fécule dans une farine; en effet, les grains de fécule et ceux de blé diffèrent entièrement par leur forme et leur dimension. Le grain d'amidon présente toujours une forme arrondie, et ses dimensions sont de 140 à 180 millièmes de millimètre; tandis que les grains d'amidon provenant du blé sont petits, les plus gros ont à peine 45 millièmes de millimètre; leur forme est toujours déprimée.

On peut encore reconnaître le mélange de la fécule avec la farine en broyant de la farine privée de gluten dans un mortier d'agate; on l'étend d'eau et l'on filtre : si la farine contient de la fécule, quelques-uns des grains d'amidon, en raison de leur volume, se trouvent brisés par la trituration ; la liqueur s'altère et bleuit alors par l'iode. La farine pure ne présente pas ce caractère. (Gay-Lussac et Boland.)

La falsification des farines avec la farine de quelques légumineuses, telles que les féveroles et les haricots, se reconnaît à la couleur et à la saveur que ces farines communiquent au pain.

Lorsqu'on a quelques doutes sur la qualité d'une farine, on doit déterminer par le lavage la qualité et la quantité du gluten qu'elle contient. En effet, par l'altération du blé ou des farines, la nature du gluten peut être tout à fait changée sous le rapport de son élasticité, de sa faculté nutritive et de son utilité dans la panification; quelquefois il a disparu presque totalement, et la petite quantité qui reste est tellement altérée, qu'elle produit de l'ammoniaque, lorsqu'on la traite à froid par la chaux.

M. Donny, unissant l'action des réactifs à l'emploi du microscope, a donné les moyens de déceler les falsifications les plus communes, telles que :

1° La *falsification de la farine de froment avec la fécule de pomme de terre*, en examinant au microscope le mélange arrosé d'une solution contenant 2 pour 100 de potasse (1).

2° La *falsification des farines de céréales par les farines de riz ou de maïs*, en regardant au microscope l'amidon extrait à l'aide d'un filet d'eau.

3° La *falsification de la farine de seigle par la farine de graine de lin*, en traitant le mélange par une solution aqueuse contenant 14 pour 100 de potasse, et l'étudiant au microscope.

(1) L'amidon de froment broyé avec de l'eau donne un liquide qui, après la filtration, ne se colore pas en bleu, mais bien en jaune ou rouge pâle, par l'action de l'iode; l'amidon de pomme de terre donne, dans les mêmes circonstances, un liquide qui se colore en bleu.

4° La *falsification de la farine de froment par la farine de sarrasin*, en agissant comme pour les farines de riz et de maïs.

5° La *falsification des farines de céréales par les farines de légumineuses*, en mettant le mélange en contact avec une solution contenant 10 à 12 pour 100 de potasse, et l'observant au microscope.

M. Lecanu a repris cette question : nous ferons connaître les principaux points de son travail.

Lorsqu'on malaxe sous un filet d'eau une pâte de farine contenant de la fécule, le premier dépôt, recueilli et remis à plusieurs reprises en suspension dans l'eau dans un vase conique, de manière à séparer en définitive les portions qui se déposent le plus promptement, est exclusivement formé de globules de fécule, alors même que celle-ci n'entrerait que pour 1 ou 2 centièmes dans le mélange. Alors l'examen microscopique suffit souvent pour distinguer sûrement les globules de fécule des globules d'amidon de blé.

On peut en outre avoir recours aux caractères suivants :

1° Les globules de fécule mouillés d'une solution contenant 1 partie de potasse caustique pour 100 d'eau laissent apercevoir une petite ouverture, arrondie ou étoilée, qui ne se montre pas sur les globules d'amidon.

2° Les globules de fécule délayés dans 30 fois leur poids d'une dissolution de potasse à 1,75 pour 100, se convertissent en un empois homogène, parfaitement transparent, tandis que ceux d'amidon restent intacts et opaques. Les premiers ont pris un développement énorme, rendu surtout visible en les touchant avec une solution d'eau iodée, aiguisée d'acide chlorhydrique, tandis que ceux de l'amidon n'ont changé ni de volume ni de forme. (M. Payen.)

Ainsi on peut retrouver dans une farine quelques centièmes seulement de fécule, les en séparer et les caractériser parfaitement.

Les farines fraudées par les haricots, les pois, les féveroles, les lentilles, les vesces, contiennent un tissu cellulaire réticulé qu'on ne retrouve pas dans les céréales. (M. Donny.)

A ce caractère on peut joindre les deux suivants :

Si on lave les farines suspectes, si l'on recueille les eaux de lavage, et si on les concentre jusqu'à consistance de sirop, elles forment, par l'addition d'acide acétique, un dépôt blanc dans lequel on retrouve tous les caractères de la *légumine* de Braconnot.

En examinant en outre au microscope le dépôt formé par la matière amylacée, on trouve que ce dépôt ne contient que des globules de légumineuses bien différents par leur volume et leur forme de ceux des céréales, et sur lesquels apparaît une fente dirigée dans le sens de leur grand axe, ou une étoile dont les branches les divisent dans le sens de leur grand et de leur petit axe; cette fente se ferme et disparaît par la dessiccation, s'ouvre et reparaît par l'humectation. Ainsi, lorsqu'on retrouvera dans une farine supposée contenir des légumineuses :

1° Des portions bien distinctes du tissu réticulé de M. Donny;

2° De la légumine bien caractérisée ;

3° Des globules de légumineuses avec leurs fentes simples ou doubles ;

Il sera possible de conclure avec certitude à la présence de farines de légumineuses dans la farine soumise à l'examen.

Après ces notions préliminaires sur les farines, nous donnerons quelques généralités sur la fabrication du pain.

On commence d'abord, pour faire le pain, par mélanger la farine avec de l'eau. Si la pâte était faite avec de l'eau seulement, elle serait lourde et donnerait un pain difficile à digérer ; il faut, pour rendre le pain léger, développer un gaz qui divise la pâte et la rende poreuse et légère : pour arriver à ce résultat, on détermine dans la pâte une véritable fermentation. Le sucre contenu dans la farine, ou celui qui se forme dans la panification, se trouvant en contact avec une substance azotée de la nature des ferments, donne naissance à de l'acide carbonique qui soulève la pâte et la rend poreuse : c'est là le point important de la fabrication du pain. Cette fermentation du sucre serait lente si on ne la provoquait par l'addition d'une certaine quantité de ferment, tel que du *levain* ou de la *levûre*.

La levûre de bière est fournie par les brasseries à la boulangerie de Paris, qui en fait un grand usage. Cette levûre a une odeur désagréable dont on la débarrasse par des lavages ou par la pression.

Quant au levain, on le prépare de la manière suivante. Lorsque la pâte est faite, on en prélève une certaine quantité qu'on tient en réserve : elle éprouve la fermentation de la nuit et du jour, se transforme en levain, et sert de ferment pour la pâte du lendemain.

On délaye le soir ce levain avec une certaine quantité d'eau et de farine : on l'incorpore avec de l'eau à 20° ou 30°, suivant la saison, et avec la farine nécessaire à chaque fournée.

Le *pétrisseur* doit apporter le plus grand soin dans la répartition du levain dans la pâte : le mélange doit être intime pour que la fermentation puisse s'établir uniformément. A cet effet, la pâte pétrie à gauche du pétrin est ensuite transportée à droite pour y être *frasée* et *contre-frasée* ; elle est ensuite divisée en *pâtons* qui sont travaillés de la même manière ; le pétrisseur les étire à plusieurs reprises, et finit par les réunir et les projeter avec force à l'une des extrémités du pétrin.

Après quelques instants de repos, la pâte est reprise par portions, tournée, pesée et introduite dans un paneton garni de toile et préalablement saupoudré de farine. C'est là que s'effectue la réaction du ferment sur la farine : la pâte se gonfle sans s'abaisser, si la farine est de bonne qualité ; l'acide carbonique s'interpose entre les molécules de la pâte, les soulève, les tient éloignées les unes des autres, et donne au pain cette légèreté qu'augmente encore la dilatation des bulles par la cuisson.

Chaque pain est ensuite placé sur une pelle saupoudrée de recoupette, dont la dimension est proportionnelle à la grandeur des pains. On pro-

cède alors à l'*enfournement :* les pains abandonnent facilement la pelle au moyen d'un petit mouvement qu'on lui imprime, et on les range de manière qu'ils occupent le moins d'espace possible, sans que cependant ils se touchent. La température d'un four à cuire le pain est évaluée à 300°, et la durée de la cuisson à 27 minutes. Les fours ont ordinairement une forme elliptique (*fig.* 166); leur sole est plane, recouverte d'une

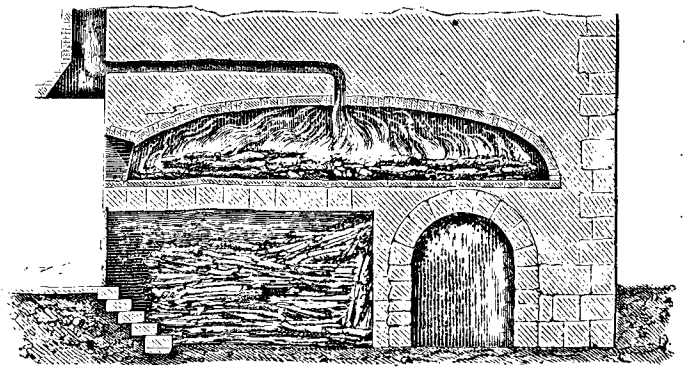


Fig. 166.

voûte surbaissée. Leur longueur est en général de 3 mètres, leur largeur est de $2^m,70$, et leur hauteur de 36 à 40 centimètres. Pour rendre la combustion du bois plus facile et plus complète, on pratique vers le fond quatre conduits nommés *ouras*, qui passent au-dessus de la voûte et aboutissent à la cheminée.

En résumé, les principales phases de la fabrication du pain sont l'*hydratation*, le *pétrissage*, la *fermentation*, l'*apprêt* et la *cuisson*.

Cent kilogrammes de farine rendent en moyenne 66 pains de 2 kilogrammes, soit 132 kilogrammes de pain. Ces quantités peuvent varier suivant la qualité de la farine, qui est plus ou moins riche en gluten, et suivant la quantité d'eau hygrométrique qu'elle peut contenir.

Lorsqu'on a employé un excès d'eau dans le pétrissage, la croûte est plus épaissse, d'une digestion difficile, et le rendement en poids plus considérable.

La croûte se forme généralement à la température de 210°, tandis qu'une chaleur de 100° à 120° suffit pour produire la mie (M. Payen). Le pain rassis ne diffère pas du pain frais et tendre par une moindre proportion d'eau, mais par un état moléculaire particulier qui se manifeste pendant le refroidissement, se développe ensuite, et persiste aussi longtemps que la température ne dépasse pas une certaine limite.

(M. Boussingault.)

Les pains de bonne qualité bien cuits contiennent, huit heures après la sortie du four, 33 à 34 pour 100 d'eau, dont 42 à 43 pour 100 dans la mie et 17 à 18 pour 100 dans la croûte. Les limites extrêmes ont

été trouvées pour des pains de toute nature : 40 et 48 pour 100 pour la mie, 17 et 27 pour 100 pour la croûte, 30 et 41 pour 100 pour le pain. (M. Rivot.)

Le pain tendre des boulangeries civiles présente $\frac{5}{6}$ de mie et $\frac{1}{6}$ de croûte; la mie contient 45 pour 100 d'eau; la croûte, 15 pour 100 ; et le tout ensemble, 40 pour 100. (M. Payen.)

Le pain tendre des manutentions militaires, dit *pain de munition*, contient $\frac{4}{5}$ de mie généralement bise et $\frac{1}{5}$ de croûte ; la mie renferme, en moyenne, 50 pour 100 d'eau; la croûte, 15 pour 100 ; le tout ensemble, 43 pour 100.

Le rapport de la croûte à la mie, dans les pains, fait connaître, pour les pains de même forme, le degré de cuisson, et pour les pains différents, l'influence de la forme sur la proportion de mie et de croûte.

Voici quel est ce rapport pour les différentes sortes de pains :

	Rapport de la croûte à la mie.
Pains de 2 kilogrammes, dits *de maçon*	0,43 à 0,33
Id., dits *de fantaisie*	0,60 à 0,43
Id., dits *de marchands de vin*	0,78 à 0,90
Pains rondins	0,45 à 0,55
Id. de $\frac{1}{2}$ kilogramme	0,45 à 0,55
Miches de 2 kilogrammes	0,63 à 0,33

(M. Rivot.)

Le tableau suivant indique la proportion d'eau contenue dans les pains, de poids déterminé, après un temps connu depuis leur sortie du four :

	POIDS des pains essayés.	TEMPS ÉCOULÉ depuis la sortie du four.	PROPORTION d'eau pour 100.
	Kil.	Heures.	
Pain de munition	1	2	51,50
Id.	1,5	6	51,07
Id.	1,5	10	51,11
Id.	1,5	18	50,86
Pain de ménage avec farine de blé de Tagunrok	3	12	47,08
Id. de Brie	3	12	47,44
Pain blanc ordinaire de Paris	2	12	45,52
Id.	2	6	44,90
Pain blanc (pour colléges) cuit au four aérotherme	1	2	45,69

On ne peut pas calculer exactement le degré d'hydratation d'un pain en essayant seulement sur 5 ou 6 grammes de mie ou de croûte. M. Millon a indiqué le procédé suivant pour arriver à un résultat exact.

Lorsque le pain est de forme régulière, comme un pain de munition, on parvient à représenter exactement la masse en prélevant un morceau de 100 à 150 grammes. On coupe le morceau en dessinant aussi exactement que possible un segment de cercle à angle très-aigu, qui se dirige du centre du pain vers sa circonférence. Deux morceaux, choisis à peu près égaux, sont introduits dans deux flacons de verre accolés l'un à l'autre, puis ceux-ci sont placés et fixés dans un cylindre de cuivre de $0^m,18$ de diamètre et de $0^m,20$ de hauteur. Ce cylindre est rempli d'huile et supporté par un autre cylindre de tôle de $0^m,27$ à $0^m,28$ de hauteur et de $0^m,24$ de largeur, qui fait office de réchaud, au moyen d'une lampe à alcool ou à gaz qui porte à 165° la température du bain d'huile.

Les tableaux suivants indiquent la quantité de pain que rendent les diverses farines :

Pain.

FARINE (100 kilogrammes).	A 36 pour 100 d'eau.	A 37 pour 100 d'eau.	A 38 pour 100 d'eau.	A 39 pour 100 d'eau.	A 40 pour 100 d'eau.	A 41 pour 100 d'eau.	A 42 pour 100 d'eau.
	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
A 14 p. 100 d'eau.	134,3	136,5	138,7	140,9	143,3	145,7	148,2
A 15 p. 100 d'eau.	132,8	134,9	137,0	139,3	141,6	144,0	146,5
A 16 p. 100 d'eau.	131,2	133,3	135,4	137,7	140,0	142,4	145,0
A 17 p. 100 d'eau.	129,6	131,7	133,7	136,1	138,3	140,7	143,4
A 18 p. 100 d'eau.	128,1	130,1	132,1	134,5	136,7	139,1	141,8
A 19 p. 100 d'eau.	126,5	128,5	130,5	132,9	134,0	137,5	140,0

On voit, d'après ce tableau, que 100 kilogrammes de farine rendent depuis $126^{kil},5$ jusqu'à $148^{kil},2$ de pain.

Dans les manutentions militaires, 99 kilogrammes de farine rendent 169,7 à 195,7 rations de 750 grammes de pain de munition.

Pain.

FARINE (100 kilogrammes).	A 37 pour 100 d'eau.	A 38 pour 100 d'eau.	A 39 pour 100 d'eau.	A 40 pour 100 d'eau.	A 41 pour 100 d'eau.	A 42 pour 100 d'eau.
	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.	kil.
A 14 pour 100 d'eau.....	180,2	183,1	186,1	189,2	192,4	195,7
A 15 pour 100 d'eau.....	178,1	180,9	183,9	187,0	190,1	193,4
A 16 pour 100 d'eau.....	176,0	178,8	181,7	184,7	187,9	191,1
A 17 pour 100 d'eau.....	173,9	176,7	179,6	182,5	185,7	188,9
A 18 pour 100 d'eau.....	171,8	174,5	177,4	180,3	183,4	186,6
A 19 pour 100 d'eau.....	169,7	172,4	175,2	178,2	181,2	184,3

L'emploi de l'eau de chaux a été proposé pour enlever l'acidité qui

peut se développer dans le pain. Pour 100 kilogrammes de farine on prend 26 à 27 kilogrammes d'eau de chaux : cette quantité de liquide ne suffisant pas, à beaucoup près, pour faire la pâte, on y ajoute la proportion d'eau nécessaire. Le pain préparé de cette manière perd complétement son acidité. Quant à la quantité de chaux qu'on introduit ainsi dans le pain, elle est insignifiante ; car 1 kilogramme d'eau de chaux saturée à 15°,6 renferme 1^{gr},28 de chaux ; 26 litres d'eau de chaux introduisent donc, dans 100 kilogrammes de farine, 33^{gr},28 de chaux. Or, 100 kilogrammes de farine donnant en moyenne, ainsi que nous venons de le voir, 132 kilogrammes de pain, 1 kilogramme ne contient que 0,23 de chaux, quantité qui correspondrait à celle qui manque dans le froment ; car l'expérience semble avoir démontré que la farine des céréales n'est pas un aliment complet, ce qui tient à ce qu'elle ne contient pas une quantité de chaux suffisante pour la nutrition des os. Elle renferme de l'acide phosphorique en proportion suffisante, mais beaucoup moins de chaux que la farine des légumineuses.

Dans le but d'employer des farines médiocres, de ménager la main-d'œuvre et de faire entrer dans le pain une plus grande quantité d'eau, on introduit quelquefois dans la pâte plusieurs substances étrangères, telles que de l'alun, du sulfate de zinc, du carbonate de magnésie et surtout du sulfate de cuivre. Cette addition de corps étrangers dans la farine est une fraude des plus coupables, contre laquelle l'administration ne saurait sévir avec trop de rigueur. M. Kuhlmann a fait connaître des procédés qui permettent de constater la quantité la plus faible de sulfate de cuivre dans le pain. D'après ce chimiste, lorsqu'un pain contient du sulfate de cuivre, on démontre la présence de ce sel en versant sur le pain une goutte de cyanoferrure de potassium, qui produit une légère coloration rose. On peut également rechercher la présence du cuivre dans les cendres qui proviennent de l'incinération du pain.

Le carbonate d'ammoniaque est quelquefois employé pour faire lever la pâte et blanchir le pain ; ce sel sert surtout pour la pâtisserie.

La fabrication du pain a subi, depuis quelques années, une importante modification par la substitution de moyens mécaniques aux bras d'homme, pour la confection de la pâte et son pétrissage.

L'usage des fours perfectionnés, tels que les fours aérothermes, le four Rolland, le four Carville, a augmenté aussi les conditions de salubrité déjà introduites dans la boulangerie par les pétrisseurs mécaniques. Les dispositions particulières de ces fours permettent de cuire le pain à l'abri du contact de la fumée et du combustible. Les fours aérothermes offrent l'avantage d'une très-grande propreté, sans nettoyage difficile, et permettent d'obtenir des pains dont la croûte ne renferme aucune trace de cendre ou de braise. La sole tournante du four Rolland facilite le chargement, et donne une régularité parfaite à la cuisson des pains de toute la fournée. Les carneaux à registres du four Carville, au moyen desquels on peut changer la direction de la flamme, ont apporté dans la cuisson

des pains une uniformité qui n'avait jamais été obtenue avec les anciens fours. Nous donnerons successivement la description des pétrins mécaniques Bolland et Rolland et du four Rolland.

Le pétrin mécanique de Bolland se compose d'une auge demi-cylindrique, sur les deux extrémités de laquelle est placé un arbre hexagone de fonte tournant dans des coussinets fixés extérieurement pour éviter l'épanchement des huiles dans la pâte ; sa rotation, qui doit être rigoureusement de six tours à la minute pour les pâtes *fermes* et de dix tours pour les pâtes douces, a lieu au moyen d'un pignon, d'une roue d'engrenage et d'un volant à manivelle. On pourrait, s'il est besoin, pour augmenter la force en diminuant la vitesse, ajouter une roue communiquant le mouvement au pignon. A chaque extrémité de l'arbre, dans l'intérieur du pétrin, s'élèvent à l'une et s'abaissent à l'autre perpendiculairement deux lames de fer formant rayons ; ces deux lames ne sont pas fixées carrément à l'arbre, elles obliquent en sens inverse l'une de l'autre dans la direction de deux autres lames courbées et chantournées en section de spirale. Ces dernières partent de l'extrémité supérieure des lames perpendiculaires auxquelles elles sont liées, et reviennent se fixer à l'arbre vers leur base. Ces courbes sont spiralées de manière qu'une partie de l'une parcourt la moitié de la paroi intérieure du pétrin avant de se joindre à l'arbre, et l'autre, la seconde moitié, en ramenant la pâte l'une vers l'autre. Quatre rayons courbés, deux dans la direction d'une des lames perpendiculaires et deux dans celle de l'autre, tous les quatre chantournés vers l'arbre sur lequel ils sont répartis également sur un plateau en spirale, unissent l'arbre aux courbes spiralées. La pâte ne doit toujours être que soulevée, allongée et étirée, mais jamais déchirée et macérée ; elle doit être aussi alternativement déplacée. Toutes les parties agissantes de ce pétrisseur plongent de flanc et successivement dans la pâte pour en diminuer la résistance, se croisent en tous sens sans heurter le mouvement général, soulèvent, allongent et étirent la pâte en produisant un déplacement rationnel.

Le pétrin de M. Rolland est formé par une auge demi-cylindrique de

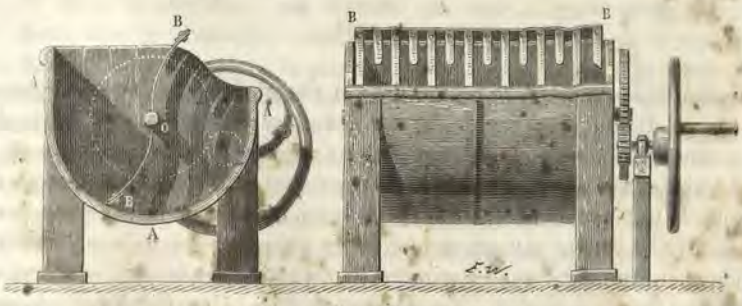


Fig. 167.

bois, A A A (*fig.* 167), revêtue de tôle étamée. Un axe O, sur lequel

sont fixés, en sens inverse, deux cadres B B, B B, se meut dans l'auge A A A par les moyens ordinaires. A l'intérieur de ces cadres sont placés deux systèmes de lames de même courbure : les unes se trouvent à la fois attachées sur l'axe et la traverse extérieure ; les autres, plus petites, n'adhèrent qu'à la traverse ; ces dernières alternent avec les plus longues, de manière qu'une lame entière placée du côté de l'axe, se trouve située en face d'une demi-lame du côté opposé. Le mélange de l'eau, de la farine et du levain, ainsi que l'étirage et le pétrissage de la pâte, sont opérés promptement à l'aide de ces lames, dont la rotation demande à peine la force d'un homme.

Le four Rolland est formé par un foyer *a* (*fig.* 168) de terre réfractaire pouvant recevoir toute espèce de combustible ; quatre tuyaux *b b* partent du foyer et distribuent la chaleur dans les parties intérieures du four ; tandis que les parties latérales sont chauffées par la fumée qui circule de bas en haut dans des carneaux verticaux *c* ménagés dans la

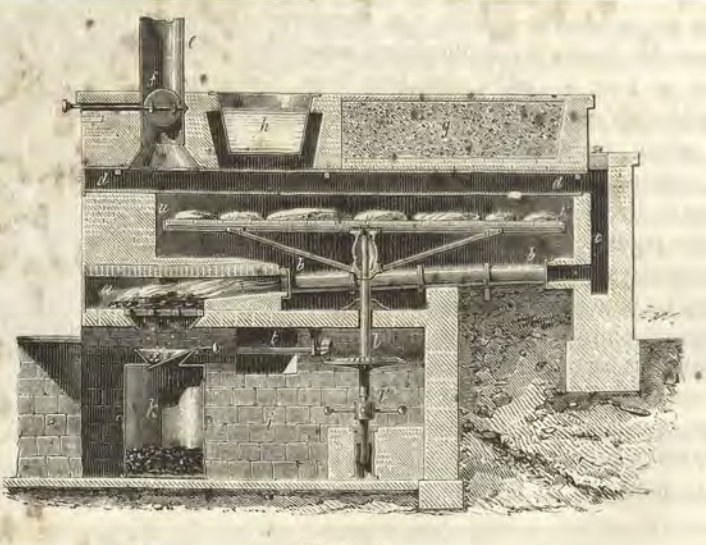
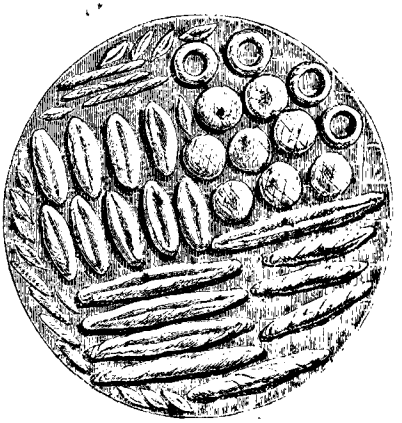


Fig. 168.

maçonnerie. Avant de se rendre dans la cheminée *e*, la fumée séjourne sous un double plancher de fer qui remplace la voûte ou chapelle des anciens fours. Le tirage est réglé par un registre *f* placé à la base de la cheminée. Les cendres tombent dans un réservoir *i* situé au-dessous du four, et la braise dans un étouffoir *k*, muni d'une bascule. La sole *u u* est carrelée et repose sur un disque de fer supporté par un axe vertical *l*, lequel tourne dans une crapaudine *l'*. Un tas de cendres, *g*, préserve du contact de l'air la partie supérieure du four. Une chaudière, *h*, sans foyer particulier, contient l'eau chaude nécessaire aux divers travaux d'une boulangerie.

L'enfournement et le défournement deviennent des opérations très-faciles, car toutes les parties de la sole tournante viennent successivement se présenter devant la bouche du four. L'ouvrier règle le mouvement à l'aide d'une manivelle montée sur l'arbre *t*, qui supporte un pignon conique, lequel transmet le mouvement à la sole. La figure 169 montre de quelle manière on peut arranger sur la sole des pains de formes variées. On est parvenu également à supprimer l'emploi du *fleurage* (son de blé ou de maïs), destiné à empêcher l'adhérence de la pâte à la pelle. Il suffit de déterminer, à l'aide d'un courant d'air, lorsque l'apprêt de la pâte est donné, la formation d'une légère pellicule sèche qui facilite le glissement. On obtient ainsi un pain qui n'est pas susceptible de s'altérer par des développements de moisissures dont parfois le fleurage introduit les germes.



NOUVEAUX PROCÉDÉS DE MOUTURE ET DE PANIFICATION.

A la suite de ces notions générales sur la panification, nous donnerons le résumé des travaux de M. Mége-Mouriès qui lui ont permis de doter la boulangerie de nouveaux procédés de mouture et de panification à l'aide desquels ont peut obtenir du pain blanc et de bonne saveur avec de la farine contenant encore du son. Ces nouveaux procédés sont basés sur ce fait, que la coloration du pain bis n'est pas due, comme on l'admettait jusqu'à présent, à la présence du son très-fin, mais à une fermentation que peut déterminer une substance particulière, qui a reçu le nom de *céréaline*, qui n'existe que sous la partie corticale du blé. Deux faits le prouvent : c'est qu'en paralysant l'action de la céréaline du son, on fait, malgré la présence de ce dernier, un pain dont la mie est véritablement blanche ; en second lieu, c'est qu'en se servant du *levain de chef* de farine blanche, on fait du pain plus ou moins coloré avec de la farine dépouillée de son.

Avant d'entrer dans des détails plus complets, il est nécessaire d'examiner un grain de blé vu au microscope.

N°s 1 et 2, *épiderme* (*fig.* 170) ; n° 3, *épicarpe* ; n° 4, *endocarpe*. Ces trois enveloppes, inertes, légères, à peine colorées, forment les trois centièmes du blé, et s'enlèvent facilement par la décortication.

N° 5, *testa* ou tégument de la graine, d'un jaune plus ou moins orangé, suivant la variété de blé.

N° 6, *membrane embryonnaire*, incolore, écartée de ses parties contiguës, pour en rendre plus distinctes les insertions; les n°s 2, 3, 4, 5, 6, constituent le *son* et les *issues*.

Les n°s 7, 8, 9, désignent la *masse farineuse* au bas de laquelle se trouve l'embryon n° 10. Le centre de cette masse est tendre ; il donne 50 pour 100 de fleur de farine, la plus blanche et la moins nutritive : 100 de cette farine donnent 128 de pain rond de 2 kilogrammes.

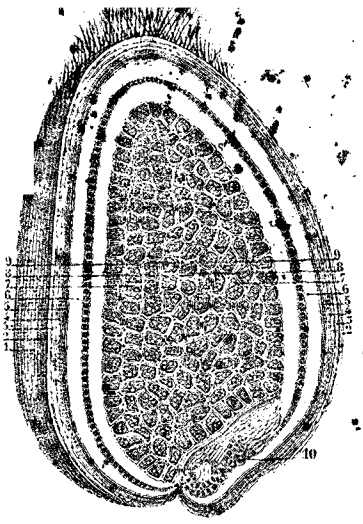


Fig. 170.

La *partie* n° 8 qui entoure la *partie* n° 9 est plus dure; elle donne les *gruaux blancs* qui, remoulus et réunis à la première, produisent la farine à 70 ou à pain blanc ordinaire ; 100 de farine de ces gruaux donnent 136 de pain. La partie n° 7 qui entoure le n° 8 donne 8 pour 100 des gruaux encore plus clairs et plus nutritifs; mais ceux-ci se trouvant mélangés par la meule avec une petite quantité de son, on ne fait avec ces gruaux que des farines bises et du pain bis : 100 de cette farine dépouillée de son donnent 140 de pain. La partie externe, qui vient après le n° 7, retient une plus grande quantité de son et se trouve rejetée dans les issues.

On voit qu'on rejette de l'alimentation de l'homme la portion la meilleure du grain, qu'on fait du pain bis avec de la farine de très-bonne qualité, et que l'on fait le pain de première qualité avec la partie la moins nutritive.

La *membrane* n° 6 joue un rôle des plus importants dans la germination et dans l'alimentation : c'est elle qui produit le pain bis par la décomposition d'une partie de la farine pendant la panification, et limite à 70 l'extraction de la farine à pain blanc.

Cette membrane part de chaque côté de l'embryon, comme un prolongement qui s'étend et enveloppe la masse farineuse; elle appartient à cette classe de matières de structure organisée qui, douée d'une sorte de vie, détermine le mouvement et la transformation des corps destinés au développement de la plante.

Voici une des propriétés de cette membrane qui peut avoir des applications. Quand on plonge le grain de blé dans l'eau, celle-ci pénètre en quelques heures jusqu'au centre; mais si cette eau est chargée de divers sels, de sel marin par exemple, elle traverse immédiatement les téguments 2, 3, 4, 5, et elle s'arrête brusquement devant la membrane n° 9.

au point qu'on peut conserver plusieurs jours au milieu de l'eau des grains dont l'intérieur reste sec et cassant. Cette membrane produit seule ce phénomène, car quand au bout de quelques jours l'eau a pénétré plus avant, on peut s'assurer que c'est par la partie de l'embryon n° 10, libre de ce tissu; si l'on enlève les tissus n°s 2, 3, 4, 5, la résistance est la même; et enfin, lorsqu'on enlève cette membrane, le liquide pénètre aussi dans le grain.

Le tissu cellulaire de cette membrane contient la *céréaline;* il est blanc, privé de gluten et d'amidon; isolé par un lavage complet, il décompose l'amidon et liquéfie le gluten: c'est pourquoi la pâte perd son élasticité quand on y mêle des farines qui le contiennent. Les sels de zinc, de plomb, de mercure, de cuivre, etc., tuent cette membrane rapidement; l'alun et les alcalis affaiblissent son action, ce qui explique le fâcheux emploi des alcalis, des sels de cuivre et de l'alun pour faciliter la panification des farines bises.

A une basse température, son action est lente; à 0°, elle est nulle; de 35° à 40°, elle est très-vive: aussi la pâte perd-elle rapidement sa consistance, si l'on emploie de l'eau trop chaude. A 100°, elle conserve, comme la levûre, assez d'activité pour transformer l'amidon: ce qui la distingue de la diastase, chez qui cette propriété est détruite à 90°, et de la céréaline, qui la perd à 70°. Ce fait explique pourquoi les décompositions commencées dans la pâte continuent pendant la cuisson, au point que la même pâte donne des pains d'une nuance tout à fait différente, suivant que ces pains sont plus ou moins petits et plus ou moins cuits. Le gonflement du pain blanc et la liquéfaction du pain mêlé de son, dans l'eau à 40° et dans l'estomac des animaux, seraient également dus à la résistance à la chaleur que possède cette membrane.

Après les opérations de la mouture ordinaire, on obtient différents produits, dans lesquels se retrouvent les diverses parties du grain que nous venons d'examiner :

1° La farine de blé, ou fleur de farine, qui contient à peu près exclusivement la partie centrale des couches farineuses;

2° Les gruaux blancs, composés de couches farineuses supérieures, d'une légère portion des enveloppes corticales et de la membrane embryonnaire;

3° Les farines bises, dans lesquelles ces dernières matières sont mélangées en proportion beaucoup plus considérable;

4° Les remoulages, où elles entrent en quantités prédominantes;

5° Les sons.

Le pain blanc vendu actuellement à Paris se fait avec de la farine blutée à 70 pour 100 environ. M. Mège-Mouriès fabrique un pain de même qualité avec une farine blutée à 80 pour 100 au moins.

Nous empruntons, au rapport de M. le colonel Favé, les procédés à l'aide desquels on peut obtenir ce résultat.

Dans ce nouveau procédé, il n'y a rien à changer à l'installation des

moulins actuels, ni aucune modification à apporter dans la disposition des meules, des appareils de nettoyage ou des bluteries.

Le travail de la mouture est seulement simplifié : ainsi, lorsque le grain a été broyé sous la meule et que les bluteries ont séparé les différentes parties de la *boulange*, le meunier n'a plus à reprendre qu'une portion des gruaux blancs, et les fait repasser une seule fois sous la meule. Tous les autres produits sont obtenus d'un seul jet. On réunit après la mouture, de la manière suivante, les différents produits, dont voici les proportions relatives :

Fleur de farine	50	70
Premiers gruaux remoulus	20	
Gruaux blancs	7	
Gruaux bis	5	
Total des produits panifiables	82	
Sons (gros et petits)	16,5	
Déchet	1,5	
Poids égal à celui du blé mis en mouture	100,00	

Parmi ces produits, les farines premières à 70 pour 100 de blutage (fleur de farine et premiers gruaux repassés), les gruaux blancs et les gruaux bis, doivent entrer dans la panification, et sont vendus à la boulangerie ; mais il est nécessaire de maintenir ces produits séparés, parce qu'ils doivent être employés d'une manière distincte pour la fabrication du pain.

La meunerie n'aura d'ailleurs à vendre, en dehors des produits destinés à la boulangerie, que les 16,5 de sons gros et petits.

Pour faire le pain blanc, on prend la farine de première qualité (à 70 pour 100), les gruaux blancs et les gruaux bis; on met de côté les sons divers gros et petits.

Il est essentiel de laisser reposer la farine et les gruaux pendant un mois au moins après la mouture, comme cela se pratique du reste dans la boulangerie ordinaire; cette précaution est particulièrement indispensable pour les gruaux blancs et bis.

Pour rendre plus facilement saisissables les explications relatives au travail de la panification, on suppose une boulangerie dans laquelle on fait huit fournées de pain et où l'on cuit cinq sacs de farine par jour, ou 785 kilogrammes. Les farines employées à la fabrication du pain, d'après le nouveau procédé, devront se composer ainsi :

Farine première, blutée à 70 pour 100 environ, un peu moins de quatre sacs et demi, soit...	670 kilogr.
Gruaux blancs	70
Gruaux bis	45
	785 kilogr.

Ces trois produits sont employés séparément de la manière suivante :

Le *levain chef*, le premier, le deuxième levain et le *levain de tout point*, sont faits exclusivement avec de la farine première à 70 pour 100. Le pétrissage a lieu dans les conditions ordinaires.

Les gruaux blancs sont introduits en nature dans le travail au moment du pétrissage de chaque fournée.

Les gruaux bis sont soumis à un tamisage par la voie humide, qui a pour but de séparer le son de la farine, et dont voici la description. A une heure de l'après-midi en été, à onze heures et demie du matin en hiver, on verse 90 litres d'eau dans un vase de fer-blanc d'une contenance de 300 litres environ. Sur cette eau, on étend régulièrement et avec soin les 45 kilogrammes de gruaux bis, et on laisse ces gruaux s'imprégner d'eau sans les toucher.

Au bout d'une heure en été, et de deux heures et demie en hiver, on laisse tomber 135 litres d'eau à l'aide d'un robinet ; à mesure que l'eau descend dans les gruaux imbibés, on les remue avec une spatule semblable à un râteau et ayant la largeur du vase. Cette agitation dure un quart d'heure environ, après quoi on sépare le son de la farine ainsi qu'il suit :

A l'intérieur du vase est adapté un tube de caoutchouc qui, sortant par le fond, s'élève et s'abaisse à volonté ; au-dessous de ce tube se trouve un tamis métallique du n° 50, et au-dessous du tamis un second vase pouvant contenir 250 litres au moins. Ce vase soutient, à l'aide de deux traverses de bois, le tamis qui doit se mouvoir librement. Quand le mélange de l'eau et des gruaux bis est fait comme il vient d'être dit, le son tombe peu à peu à la partie inférieure du liquide, et, à mesure que cette séparation se fait, on tire le tube de caoutchouc sur le tamis ; alors le liquide, débarrassé de sa plus grande partie de son, tombe sur ce tamis et de là dans le vase. Le tamis retient le son restant, et une secousse régulière facilite le passage du liquide chargé de farine, et force, en outre, le son resté sur la toile à gagner une échancrure du tamis, formée d'une petite gouttière de fer-blanc qui conduit le son dans un sac. Quand tout le liquide farineux est passé, on remet, sur le dépôt de son, resté dans le vase supérieur 75 litres d'eau pour épuiser tout à fait ce dernier ; on abaisse encore le tube qu'on avait relevé, et l'on recommence le tamisage, en ayant soin cette fois de faire couler avec l'eau farineuse tout le son qui est reçu dans le sac. Ce son humide constitue un bon aliment pour les animaux, et peut être vendu pour cet usage.

On laisse le liquide farineux au repos, et, à six heures du soir, on le trouve divisé en deux parties : l'une inférieure, chargée de farine ; l'autre qui n'est que de l'eau un peu jaunie. On rejette la moitié de ce liquide à l'aide d'une ouverture pratiquée dans le vase qui le contient.

La partie farineuse restante est destinée à servir, avec l'eau ordinaire, au pétrissage des fournées. Il est préférable d'employer ce liquide avec

l'eau ordinaire, afin de pouvoir régler plus aisément la marche du travail et obtenir la température convenable. La quantité de liquide approximativement nécessaire à chaque fournée est d'environ 15 litres. Il est bon, pour faciliter les opérations, de se servir de seaux ayant cette contenance, et d'employer un vase dont la capacité, au-dessous de l'ouverture par laquelle s'écoule l'eau rejetée, représente autant de fois 15 litres que l'on doit faire de fournées. A six heures, on débouche l'ouverture du vase, et l'excès d'eau s'écoule. A ce moment les levains préparés par les procédés ordinaires sont prêts, et l'on commence. Il importe, dans le nouveau procédé, de ne pas se servir de levains qui soient trop avancés; il faut qu'ils soient *jeunes*.

Lorsque le levain de tout point est prêt, il est divisé en deux parties. La première (environ les $\frac{3}{5}$ du levain), mélangée avec de la farine ordinaire (à 70 pour 100) et de l'eau, sert de levain de tout point pour la deuxième fournée; ce levain est pétri séparément par un premier ouvrier. La deuxième partie du levain de tout point ($\frac{2}{5}$ environ) est destinée à former la pâte de la première fournée. Pour la préparer, un second ouvrier ajoute au levain 15 litres d'eau farineuse provenant du tamisage des gruaux bis, et la quantité d'eau froide ou tiède nécessaire pour la fournée. Il délaye son levain et met sa farine ordinaire (à 70 pour 100) comme d'habitude. Seulement, après la première *frase*, il ajoute, au lieu de farine, une mesure contenant 9 kilogrammes de gruaux blancs; il termine la pâte, et toutes les opérations se font comme dans le travail ordinaire. A la seconde fournée, on divise encore le levain pour la troisième fournée; l'autre sert à faire la pâte, comme on l'a dit pour la première fournée. Les opérations se succèdent ainsi jusqu'à la fin.

Le boulanger doit s'arranger de manière que la pâte et le levain soient pétris séparément par deux ouvriers travaillant simultanément à chaque extrémité du pétrin. Toutes les quantités respectives d'eau, de farine et de gruaux se rapportent à une fabrication évaluée par hypothèse à cinq sacs de farine par jour. On doit les augmenter ou les diminuer en ayant soin de conserver les mêmes proportions, lorsque la fabrication réelle excède cinq sacs ou est inférieure à ce chiffre.

Dans les pays où l'on s'attache moins qu'à Paris à la blancheur du pain, on peut supprimer le tamisage des gruaux bis. Dans ce cas on fait, comme il a été dit, des levains indépendants avec de la farine blanche ordinaire à 70 pour 100, et l'on introduit des gruaux blancs et bis en nature au moment du pétrissage des fournées. La proportion des gruaux à employer varie suivant la nuance du pain en usage dans le pays ou dans les établissements où il doit être consommé.

Le résultat le plus important du procédé consiste à appliquer à la fabrication du pain des farines inférieures, aujourd'hui réservées dans le plus grand nombre des localités à la nourriture des animaux. Ainsi actuellement les boulangers de Paris n'emploient guère que des farines

représentant 70 pour 100 du poids du blé, et dans les autres villes il paraît y avoir tendance à augmenter également la blancheur du pain en diminuant le taux du blutage de la farine.

Grâce à l'application de ces nouveaux procédés de mouture et de panification, le goût des consommateurs pour le pain blanc serait satisfait avec une extraction d'issues beaucoup moindres, car 100 parties de blé donneraient 80 parties au moins de farines panifiables au lieu de 70 ; ce qui revient à dire que pour fournir une même quantité d'un pain d'une nuance et d'une qualité égales à une population déterminée, il faudrait, avec le système Mége-Mouriès, 100 kilogrammes de blé au lieu de 114, ou 87 au lieu de 100.

La mise en pratique de ces procédés, si elle se généralisait, aurait donc pour effet d'apporter une économie d'un huitième dans la quantité de blé employée pendant une année à la fabrication du pain blanc, économie qui correspond à une consommation de quarante-cinq jours : il est facile d'apercevoir les conséquences que produirait un fait semblable sur la richesse alimentaire d'un pays.

FIN DU QUATRIÈME VOLUME.

TABLE DES MATIERES

CONTENUES DANS LE TOME QUATRIÈME.

Pages.

CHIMIE ORGANIQUE..... 1

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS L'ÉTUDE DES CORPS ORGANIQUES..... 2

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS ORGANIQUES..... 3

Action de la chaleur sur les substances organiques..... 3
Action de l'oxygène sur les substances organiques..... 6
Action des dissolvants sur les substances organiques..... 8

PRINCIPAUX RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS L'ANALYSE ORGANIQUE IMMÉDIATE..... 11

RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LES RECHERCHES DE CHIMIE ORGANIQUE..... 14

Soufre. — Chlore..... 14
Brôme. — Iode. — Phosphore..... 20
Acide azotique..... 21
Bi-oxyde d'azote. — Acide sulfurique..... 22
Acide sulfureux. — Acide phosphorique..... 24
Acide chlorhydrique. — Acide sulfhydrique et sulfures..... 25
Acide chromique. — Perchlorure de phosphore..... 27
Oxychlorure de phosphore. — Potassium..... 30
Potasse..... 31
Ammoniaque..... 35
Chaux et baryte..... 38
Oxydes de plomb et de mercure..... 39
Peroxydes de plomb et de manganèse..... 39
Chlorure de calcium. — Chlorure de zinc..... 40
Éthers iodhydriques. — Ferments..... 41

CARACTÈRES QUI SERVENT A DÉTERMINER SI UNE MATIÈRE ORGANIQUE DOIT ÊTRE CONSIDÉRÉE COMME UNE ESPÈCE..... 47

Pages.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES..... 51

Premier procédé d'analyse de Gay-Lussac..... 54
Procédé d'analyse de M. Chevreul..... 56
Procédé d'analyse de M. Liebig..... 58
Pratique de l'analyse..... 63
Deuxième méthode d'analyse de Gay-Lussac..... 72

ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES..... 74
Dosage de l'azote..... 75
Méthode de Gay-Lussac et de M. Liebig..... 75
Méthode de M. Dumas..... 77
Dosage de l'azote par le procédé de MM. Will et Warrentrapp..... 79
Méthode de M. Péligot..... 81
Dosage du chlore, du brôme et de l'iode..... 84
Dosage du soufre..... 85
Dosage du phosphore..... 88
Dosage des métaux..... 89
Dosage de la potasse, de la soude, de la baryte, de la strontiane, de la chaux et de la magnésie..... 90
Dosage du manganèse, du cobalt, du nickel, de l'antimoine et de l'uranium. 90
Dosage du fer, du chrôme et du cuivre..... 90
Dosage du zinc..... 90
Dosage de l'étain et du bismuth..... 91
Dosage du plomb..... 91
Dosage du mercure..... 91
Dosage de l'or, de l'argent et du platine..... 91

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DES SUBSTANCES ORGANIQUES, ACIDES, BASIQUES ET NEUTRES..... 92

Détermination de l'eau contenue dans une substance organique..... 93
Détermination de l'équivalent des acides organiques..... 95
Détermination de l'équivalent des alcalis organiques..... 103
Détermination de l'équivalent des matières neutres organiques ou indifférentes. 105

DÉTERMINATION DES DENSITÉS DE VAPEURS..... 109

ACIDES ORGANIQUES..... 115

GÉNÉRALITÉS..... 115

Tableau des principaux acides volatils..... 117
Tableau des acides pyrogénés..... 119

ACTION DES RÉACTIFS SUR LES ACIDES ORGANIQUES..... 120

Tableau des acides chlorés..... 121
Tableau des acides bromés et iodés..... 122
Tableau des acides nitrés..... 122
Tableau des acides sulfo-copulés..... 122

Pages.

Tableau des chlorures, bromures, iodures et cyanures d'acides..... 125

Acides anhydres, ou anhydrides..... 126

GÉNÉRALITÉS SUR LES AMIDES..... 130

AMIDES NEUTRES..... 130

Tableau des amides..... 136
Tableau des nitriles..... 137
Tableau des hydramides..... 137

AMIDES ACIDES..... 137

Tableau des amides..... 139
Tableau des imides..... 140

AMIDES BASIQUES..... 140

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ACIDES QUI SE TROUVENT DANS LES VÉGÉTAUX..... 141

ACIDE OXALIQUE..... 142

OXALATES..... 149

Action de la chaleur sur les oxalates..... 149
Oxalates de potasse..... 150
Oxalates de soude..... 150
Oxalates d'ammoniaque..... 150
Oxalates de lithine..... 151
Oxalates de baryte..... 151
Oxalate de strontiane..... 152
Oxalate de chaux..... 152
Oxalate de magnésie..... 153
Oxalate d'alumine..... 153
Oxalate de manganèse..... 154
Oxalates de protoxyde de fer..... 154
Oxalate de peroxyde de fer..... 154
Oxalate de chrôme..... 155
Oxalate de zinc..... 157
Oxalate de cobalt..... 157
Oxalate de nickel..... 158
Oxalate de protoxyde d'étain..... 158
Oxalates de plomb..... 159
Oxalate de bismuth..... 159
Sous-oxalate de bismuth. — Sous-oxalate d'antimoine..... 160
Oxalate d'antimoine et d'ammoniaque..... 160
Oxalate de cuivre..... 160
Oxalate de protoxyde d'uranium..... 161
Oxalate de peroxyde d'uranium..... 161
Oxalate de protoxyde de mercure..... 161
Oxalate de peroxyde de mercure..... 161

Pages.

Oxalate d'argent ... 162
Oxalate de platine ... 162
Oxalate de protoxyde de palladium ... 162

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE. 163

OXAMIDE ... 163

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE BI-OXALATE D'AMMONIAQUE ... 165

ACIDE OXAMIQUE ... 165
OXAMATES ... 166

Oxamate d'ammoniaque ... 166
Oxamate de baryte ... 166
Oxamate d'argent ... 166

OXANILIDE ... 166
ACIDE OXANILIQUE ... 167
DIMÉTHYLOXAMIDE ... 168
DIÉTHYLOXAMIDE ... 168
DIAMYLOXAMIDE ... 168
ACIDE MÉTHYLOXAMIQUE — ACIDE ÉTHYLOXAMIQUE ... 168
ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE ... 169
ACIDE ACÉTIQUE HYDRATÉ ... 172
ACÉTATES ... 186

Acétates de potasse ... 187
Acétate de soude ... 189
Acétates d'ammoniaque ... 189
Acétate de lithine ... 189
Acétate de baryte ... 189
Acétate de strontiane ... 189
Acétate de chaux ... 190
Acétate de magnésie ... 190
Acétate d'alumine ... 190
Acétate d'yttria ... 190
Acétate de manganèse ... 190
Acétates de protoxyde et de peroxyde de fer ... 191
Acétate de protoxyde de chrôme ... 191
Acétate de sesquioxyde de chrôme ... 191
Acétate de zinc ... 192
Acétate de cobalt ... 192
Acétate de nickel ... 192
Acétate d'étain ... 192
Acétates de plomb ... 192
Acétate de bismuth ... 194
Acétate d'antimoine ... 194
Acétates de cuivre ... 194
Acétates d'uranium ... 196

Pages.

Acétate d'argent ... 197
Acétate de protoxyde de mercure ... 197
Acétate de peroxyde de mercure ... 198

ACTION DE L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACÉTATE DE POTASSE ... 198

CHLORURE D'ACÉTYLE ... 198
BROMURE D'ACÉTYLE ... 200
IODURE D'ACÉTYLE ... 200
ACIDE IODOACÉTIQUE ... 200
PHOSPHURE D'ACÉTYLE ... 201
ACÉTAMIDE ... 201
ACÉTANILIDE ... 203
ÉTHYLACÉTAMIDE ... 203

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE ACÉTIQUE ... 204

ACIDE CHLORACÉTIQUE ... 204
CHLORACÉTATES ... 205

Chloracétate de potasse ... 205
Chloracétate d'argent ... 205

ACIDE TRICHLORACÉTIQUE ... 205
TRICHLORACÉTATES ... 206

Trichloracétate de potasse ... 207
Trichloracétate d'ammoniaque ... 207
Trichloracétate d'argent ... 207

ACÉTAMIDE TRICHLORÉE ... 208
QUADRICHLORACÉTAMIDE (ACIDE CHLORACÉTAMIQUE) ... 209
ACIDE SULFACÉTIQUE ... 209
SULFACÉTATES ... 210

Sulfacétate de potasse ... 210
Sulfacétate de baryte ... 210
Sulfacétate de plomb ... 210
Sulfacétate d'argent ... 210

ACÉTONE ... 211
CACODYLE ET SES DÉRIVÉS ... 216
CACODYLE ... 218
OXYDE DE CACODYLE ... 219

Bioxyde de cacodyle ... 221

ACIDE CACODYLIQUE ... 221
CACODYLATES ... 222

Cacodylate de potasse ... 222

Pages.

Cacodylate de soude ... 223
Cacodylate de fer ... 223
Cacodylate de cuivre ... 223
Cacodylate de mercure ... 223
Cacodylate d'argent ... 223

PROTOCHLORURE DE CACODYLE ... 224

Sous-chlorure de cacodyle ... 226
Bromure de cacodyle ... 226
Iodure de cacodyle ... 227
Sous-iodure de cacodyle ... 227
Fluorure de cacodyle ... 227
Cyanure de cacodyle ... 228
Sulfure de cacodyle ... 228
Bisulfure de cacodyle ... 229
Acide sulfocacodylique ... 230
Sulfocacodylate de plomb ... 230
Sulfocacodylate de bismuth ... 230
Sulfocacodylate d'antimoine ... 230
Sulfocacodylate de cuivre ... 230
Sulfocacodylate d'or ... 230
Séléniure de cacodyle ... 230

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE CACODYLE AVEC LES OXACIDES ... 231

Azotate de cacodyle ... 231
Sulfate de cacodyle ... 231
Phosphate de cacodyle ... 231

ACIDE FORMIQUE ... 232
FORMIATES ... 236

Formiates de potasse ... 237
Formiates de soude ... 237
Formiate d'ammoniaque ... 237
Formiate de baryte ... 237
Formiate de strontiane ...
Formiate de chaux ...
Formiate de magnésie ...
Formiate d'alumine ...
Formiate de manganèse ...
Formiates de fer ... 238
Formiate de chrôme ... 238
Formiate de zinc ... 238
Formiate de cadmium ... 238
Formiate de nickel ... 238
Formiate de cobalt ... 239
Formiate de plomb ... 239
Formiates de cuivre ... 239

Pages.

Formiate d'uranium 239
Formiate de protoxyde de mercure 239
Formiate de peroxyde de mercure 239
Formiate d'argent 240

FORMANILIDE 240
ACIDE TARTRIQUE 241

Acide tartrique droit .....
Acide tartrique gauche 245

TARTRATES 246

Tartrates de potasse 248
Tartrates de soude 249
Tartrates d'ammoniaque 250
Tartrates de lithine 250
Tartrate de baryte 250
Tartrate neutre de strontiane 251
Tartrates de chaux 251
Tartrates de magnésie 252
Tartrate d'alumine 253
Tartrate de manganèse 253
Tartrate de protoxyde de fer 253
Tartrate de peroxyde de fer 254
Tartrate neutre de chrôme 254
Tartrate de zinc 255
Tartrate de cadmium 255
Tartrate de cobalt 255
Tartrate de nickel 255
Tartrate d'étain 255
Tartrate de plomb 256
Tartrate de bismuth 256
Tartrates d'antimoine 256
Tartrate d'antimoine et de potasse (tartre stibié, émétique) 257
Combinaisons de l'acide borique avec l'acide tartrique et les bitartrates alcalins .. 260
Combinaisons de l'acide arsénieux avec les bitartrates alcalins 261
Combinaisons de l'acide arsénique avec la crème de tartre 261
Tartrate de cuivre 261
Tartrate basique de protoxyde d'uranium 262
Tartrate neutre de peroxyde d'uranium 262
Tartrate de protoxyde de mercure 262
Tartrate de peroxyde de mercure 263
Tartrate d'argent 263
Tartrate de palladium 263
Produits de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique 264
Acide métatartrique 264
Acide isotartrique 265
Acide tartralique 265
Acide tartrélique 265

Pages.

Acide tartrique anhydre ... 266
Acide pyrotartrique liquide, ou acide pyruvique ... 267
Acide ménique ... 268
Acide pyrotartrique ... 269
Acide pyrotartrique anhydre ... 269

ACIDE NITROTARTRIQUE ... 270
ACIDE CHLOROMALÉIQUE ... 271
TARTRAMIDE ... 272
ACIDE TARTRAMIQUE ... 273

Tartramate d'ammoniaque ... 273

BIPYROTARTRAMIDE ... 273
PYROTARTRANILE ... 274
ACIDE PYROTARTRANILIQUE ... 274
PYROTARTRONITRANILE ... 275
ACIDE PYROTARTRONITRANILIQUE ... 275
ACIDE PARATARTRIQUE ... 276
PARATARTRATES ... 277

Paratartrates de potasse ... 278
Paratartrates de soude ... 278
Paratartrates d'ammoniaque ... 279
Paratartrate de baryte ... 279
Paratartrate de strontiane ... 279
Paratartrate de chaux ... 279
Paratartrate de magnésie ... 280
Paratartrate de manganèse ... 280
Paratartrate de peroxyde de fer ... 280
Paratartrate de chrôme ... 280
Paratartrate de zinc ... 280
Paratartrate de cobalt ... 281
Paratartrate de nickel ... 281
Paratartrate d'étain ... 281
Paratartrate de plomb ... 281
Paratartrate d'antimoine ... 281
Combinaisons de l'acide borique avec les biparatartrates alcalins ... 282
Combinaisons de l'acide arsénieux avec les biparatartrates alcalins ... 282
Paratartrate de protoxyde de cuivre ... 282
Paratartrate de bioxyde de cuivre ... 283
Paratartrate d'argent ... 283
Paratartrate de mercure ... 283

PARATARTRAMIDE ... 284
ACIDE TARTRIQUE INACTIF ... 284
ACIDE TARTRIQUE ARTIFICIEL ... 284
GÉNÉRALITÉS SUR LES PHÉNOMÈNES DE DYSSYMÉTRIE ... 285
ACIDE CITRIQUE ... 289

Pages.

CITRATES ... 291

Citrates de potasse ... 291
Citrates de soude ... 292
Citrates d'ammoniaque ... 293
Citrates de lithine ... 293
Citrate neutre de baryte ... 293
Citrates de strontiane ... 294
Citrates de chaux ... 294
Citrate neutre de magnésie ... 295
Citrate d'alumine ... 295
Citrate de glucine ... 295
Citrates de thorine ... 295
Citrate d'yttria ... 295
Citrate de cérium ... 295
Citrate acide de manganèse ... 296
Citrate de protoxyde de fer ... 296
Citrate de peroxyde de fer ... 296
Citrate neutre de zinc ... 296
Citrate neutre de cadmium ... 296
Citrates de cobalt ... 296
Citrate neutre de nickel ... 297
Citrate d'étain ... 297
Citrates de plomb ... 297
Citrate d'antimoine et de potasse ... 298
Citrate de cuivre basique ... 298
Citrate d'urane ... 298
Citrate de bioxyde de vanadium ... 298
Citrate de protoxyde de mercure ... 298
Citrate de peroxyde de mercure ... 298
Citrate neutre de protoxyde d'argent ... 299
Citrate de sous-oxyde d'argent ... 299
Citrate de palladium ... 299

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE CITRIQUE ET LES CITRATES ... 299
ACTION DU BROME SUR LES CITRATES ... 300

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES CITRATES ... 300

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE CITRIQUE ... 301

ACIDE ACONITIQUE ... 301
ACONITATES ... 302

Aconitates de potasse ... 303
Aconitates de soude ... 304
Aconitates d'ammoniaque ... 304
Aconitate de baryte ... 304
Aconitate de chaux ... 304
Aconitate de magnésie ... 305
Aconitate de manganèse ... 305

Pages.

Aconitate de peroxyde de fer... 305
Aconitate de zinc... 305
Aconitate neutre de plomb... 306
Aconitate de cuivre... 306
Aconitate de protoxyde de mercure... 306
Aconitate de bi-oxyde de mercure... 306
Aconitate d'argent... 306

ACIDE ITACONIQUE... 306
ITACONATES... 307

Itaconates de potasse... 308
Itaconates de soude... 308
Itaconates d'ammoniaque... 308
Itaconates de baryte... 308
Itaconates de strontiane... 308
Itaconates de chaux... 308
Itaconates de magnésie... 309
Itaconate de manganèse... 309
Itaconate de nickel... 309
Itaconate de bi-oxyde de cuivre... 309
Itaconate de protoxyde de mercure... 309
Itaconate neutre d'argent... 309

ACIDE CITRACONIQUE... 309
CITRACONATES... 310

Citraconates de potasse... 310
Citraconates de soude... 310
Citraconate acide d'ammoniaque... 311
Citraconates de baryte... 311
Citraconates de strontiane... 311
Citraconates de chaux... 311
Citraconate de magnésie... 311
Citraconate de manganèse... 311
Citraconate de sesqui-oxyde de fer... 311
Citraconate de nickel... 311
Citraconate de cobalt... 311
Citraconate d'étain... 311
Citraconates de plomb... 311
Citraconate de protoxyde de mercure... 312
Citraconates d'argent... 312

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE CITRACONIQUE... 313

CHLORURE DE PYROCITRYLE... 313

ACTION DU BROME SUR LES CITRACONATES... 313
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE CITRACONIQUE... 314
ACIDE MÉSACONIQUE... 314

Pages.

MÉSACONATES ... 314

Mésaconate neutre de potasse ... 314
Mésaconates de soude ... 314
Mésaconates d'ammoniaque ... 315
Mésaconates de baryte ... 315
Mésaconate neutre de chaux ... 315
Mésaconates de plomb ... 315
Mésaconate neutre de cuivre ... 315
Mésaconates d'argent ... 315

AMIDES ET ANILIDES DE L'ACIDE CITRIQUE ET DES ACIDES PYRO-CITRIQUES ... 316

CITRAMIDE ... 316
CITRANILIDE ... 316
ACIDE CITRANILIQUE ... 316
ACIDE CITROBIANILIQUE ... 317
CITROBIANILE ... 317
ACIDE ACONITANILIQUE ... 317
ACONITOBIANILE ... 318
ITACONANILIDE ... 318
ACIDE ITACONANILIQUE ... 319
CITRACONIMIDE ... 319
ACIDE CITRACONANILIQUE ... 319
ACIDE CITRACODINITRANILIQUE ... 320
CITRACONANILE ... 320
CITRACONIODANILE ... 321
CITRACODINITRANILE ... 321
ACIDE MALIQUE ... 321
ACIDE MALIQUE ACTIF ... 322
ACIDE MALIQUE INACTIF ... 323
MALATES ... 324

Malates de potasse ... 324
Malates de soude ... 324
Malates d'ammoniaque ... 324
Malates de lithine ... 325
Malates de baryte ... 325
Malates de strontiane ... 325
Malate de chaux ... 326
Bimalate de chaux ... 328
Malates de magnésie ... 328
Malate d'alumine ... 329
Malate d'yttria ... 329
Malate de manganèse ... 329
Malates de fer ... 329
Malates de zinc ... 329
Malates d'étain ... 330

Pages.

Malates de plomb ... 330
Malates de mercure ... 331
Malate d'argent ... 332

DISTILLATION DE L'ACIDE MALIQUE ... 332
ACIDE MALÉIQUE ... 333
MALÉATES ... 334

Maléates de potasse ... 334
Maléates de soude ... 334
Maléate de soude et de potasse ... 335
Maléates d'ammoniaque ... 335
Maléates de baryte ... 335
Maléates de strontiane ... 336
Maléates de chaux ... 336
Maléates de magnésie ... 336
Maléate de sesqui-oxyde de fer ... 337
Maléate de nickel ... 337
Maléate de zinc ... 337
Maléate de plomb ... 337
Maléate de cuivre ... 337
Maléate de cuprammonium ... 337
Maléate de protoxyde de mercure ... 338
Maléates d'argent ... 338

ACIDE FUMARIQUE OU PARAMALÉIQUE ... 338
FUMARATES ... 339

Fumarates de potasse ... 339
Fumarate de soude ... 340
Fumarates d'ammoniaque ... 340
Fumarate de baryte ... 340
Fumarate de strontiane ... 340
Fumarate de chaux ... 340
Fumarate de magnésie ... 341
Fumarate de manganèse ... 341
Fumarate de nickel ... 341
Fumarate de cobalt ... 341
Fumarate de zinc ... 341
Fumarates de plomb ... 341
Fumarate de cuivre ... 341
Fumarate d'argent ... 342
Fumarate de mercure ... 342

FUMARAMIDE ... 342
FUMARIMIDE ... 342
MALAMIDE ... 343
ASPARAGINE ... 343
ACIDE ASPARTIQUE ... 346
ACIDE ASPARTIQUE INACTIF ... 347

Pages.

ASPARTATES 348

Aspartate neutre de potasse 348
Aspartates de soude 348
Aspartates de chaux 348
Aspartates de magnésie 348
Aspartate de zinc 348
Aspartate de fer 348
Aspartate de nickel 349
Aspartate d'ammoniaque 349
Aspartates de baryte 349
Aspartate neutre de plomb 349
Aspartates de cuivre 349
Aspartate de mercure 349
Aspartate neutre d'argent 349

ACIDE LACTIQUE 350
ACIDE LACTIQUE ANHYDRE. — LACTIDE. — LACTONE 355
LACTATES 356

Lactate de potasse 356
Lactate de soude 356
Lactate d'ammoniaque 356
Lactates de baryte 356
Lactate neutre de strontiane 357
Lactates de chaux 357
Lactate de magnésie 358
Lactate de protoxyde de manganèse 359
Lactate de protoxyde de fer 359
Lactate de peroxyde de fer 359
Lactate de chrôme 359
Lactate de zinc 359
Lactate de cadmium 360
Lactate de cobalt 360
Lactate de nickel 360
Sous-lactate de protoxyde d'étain 360
Lactate de plomb 360
Sous-lactates de bismuth 360
Lactate d'antimoine 361
Lactates de cuivre 361
Lactate de peroxyde d'uranium 361
Lactate de protoxyde de mercure 361
Sous-lactate de peroxyde de mercure 362
Lactate d'argent 362

PRINCIPES ASTRINGENTS DES VÉGÉTAUX. — TANNINS 362

ACIDE TANNIQUE, OU TANNIN 363
TANNATES 366

Tannate de potasse 367

Pages.

Tannate de soude ... 367
Tannate d'ammoniaque ... 367
Tannate de baryte ... 367
Tannate de chaux ... 367
Tannate de magnésie basique ... 367
Tannate de protoxyde de fer ... 367
Tannate de sesqui-oxyde de fer ... 368
Tannate de zinc ... 368
Tannate d'antimoine ... 368
Tannate d'étain ... 368
Tannates de plomb ... 368
Tannate de cuivre ... 369
Tannate de protoxyde de mercure ... 369
Tannate de bi-oxyde de mercure ... 369
Tannate d'argent ... 369

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DU TANNIN ... 369

ACIDE GALLIQUE ... 369
GALLATES ... 372

Gallate suracide de potasse ... 373
Gallate acide de soude ... 373
Gallate acide d'ammoniaque ... 373
Gallate acide de baryte ... 373
Gallate acide de strontiane ... 373
Gallate acide de chaux ... 373
Gallate basique d'alumine ... 373
Gallate neutre de magnésie ... 373
Gallate neutre de manganèse ... 374
Gallate neutre de cobalt ... 374
Gallate basique de nickel ... 374
Gallate basique de zinc ... 374
Gallate basique d'étain ... 374
Gallates de plomb ... 374
Gallate d'antimoine ... 374

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE L'ACIDE GALLIQUE ... 375

ACIDE PYROGALLIQUE ... 375
ACIDE MÉTAGALLIQUE OU GALLULMIQUE ... 377
ACIDE RUFIGALLIQUE OU PARA-ELLAGIQUE ... 378
ACIDE ELLAGIQUE OU BÉZOARDIQUE ... 379
ELLAGATES ... 380

Ellagate de potasse ... 380
Ellagate de soude ... 380
Ellagate de baryte ... 380
Ellagate de plomb ... 380

ACIDE LUTÉOGALLIQUE ... 380
TANNIN DU CACHOU ; ACIDE CACHUTIQUE ... 381

Pages.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CACHUTIQUE..... 381

CATÉCHINE, ACIDE CATÉCHUCIQUE..... 381
ACIDE RUBINIQUE..... 382
ACIDE JAPONIQUE..... 382
TANNIN DU CAFÉ, ACIDE CAFÉTANNIQUE..... 383
TANNIN DU MORUS TINCTORIA, ACIDE MORINTANNIQUE..... 384
TANNIN DU CHÊNE, ACIDE QUERCITANNIQUE..... 385
TANNIN DU QUINQUINA, ACIDE QUINOTANNIQUE..... 385
ROUGE CINCHONIQUE..... 386
TANNAGE..... 387
MAROQUIN..... 391
CORROYAGE..... 392
CHAMOISERIE..... 396
ACIDE MÉCONIQUE..... 396
MÉCONATES..... 398

Méconates de potasse..... 398
Méconates de soude..... 399
Méconates d'ammoniaque..... 399
Méconate acide de baryte..... 399
Méconates de chaux..... 400
Méconate d'yttria..... 400
Méconate de protoxyde de fer..... 400
Méconate de peroxyde de fer..... 400
Méconates de plomb..... 400
Méconates d'étain..... 400
Méconate sur acide de cuivre..... 401
Méconates de mercure..... 401
Méconates d'argent..... 401
Acide méconamique..... 401

ACIDE COMÉNIQUE..... 402
COMÉNATES..... 403

Coménate acide de potasse..... 403
Coménate acide de soude..... 403
Coménate acide d'ammoniaque..... 403
Coménates de strontiane..... 403
Coménates de baryte..... 404
Coménates de chaux..... 404
Coménates de magnésie..... 404
Coménate acide de peroxyde de fer..... 404
Coménate neutre de plomb..... 405
Coménates d'argent..... 405

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE COMÉNIQUE..... 405
ACTION DU BROME SUR L'ACIDE COMÉNIQUE..... 406
ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE COMÉNIQUE..... 406

Pages.

Acide coménamique, — Coménamates 408

ACIDE QUINIQUE 409
QUINATES 410

Quinate de potasse 410
Quinate de soude 410
Quinate d'ammoniaque 410
Quinate de baryte 410
Quinate de strontiane 410
Quinate de chaux 410
Quinate de magnésie 411
Quinate d'yttria 411
Quinate de manganèse 411
Quinate de peroxyde de fer 411
Quinate de zinc 411
Quinate de nickel 411
Quinates de plomb 411
Quinates de cuivre 411
Quinate de mercure 412
Quinate d'argent 412

QUINON 412
ACIDE QUINONIQUE. — ACIDE BICHLOROQUINONIQUE 414
QUINONS CHLORÉS 415
HYDROQUINONS CHLORÉS 416
ACIDE QUINOVATIQUE 418
ACIDE CAÏNCIQUE 419
ACIDE CHÉLIDONIQUE 419

Chélidonates de potasse 420
Chélidonates de soude 420
Chélidonate d'ammoniaque 420
Chélidonates de baryte 420
Chélidonate de strontiane 420
Chélidonates de chaux 421
Chélidonate de magnésie 421
Chélidonates de fer 421
Chélidonates de plomb 421
Chélidonates d'argent 421
Tableau des acides peu connus des végétaux 422

PECTOSE. — PECTINE. — ACIDE PECTIQUE 424

GELÉES VÉGÉTALES 424
PECTOSE 425
PECTINE 426

Action de l'eau sur la pectine 427

Parapectine 427

Pages.

Action des acides étendus sur la parapectine 427
Métapectine 427
Fermentation pectique 428
Pectase 428

ACIDE PECTOSIQUE 429
ACIDE PECTIQUE 430
ACIDE PARAPECTIQUE 434
ACIDE MÉTAPECTIQUE 434
ACIDE PYROPECTIQUE 432

Action de la chaleur sur les fruits. Production des gelées végétales 434
Maturation des fruits 435

APIINE 439

ALCALIS ORGANIQUES 440

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCALIS ORGANIQUES 440

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS 441

Tableau des alcalis organiques naturels 443

ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS 446
AMINES 460

Monamines 460
Monamines primaires 461
Monamines secondaires 462
Monamines tertiaires 464
Diamines 466
Triamines 470

FORMATION DES BASES ORGANIQUES .....

Substitution directe des radicaux organiques à l'hydrogène de l'ammoniaque
Formation des bases organiques par la réduction des composés azotés .....
Formation des bases organiques par la décomposition des substances azotées
Dérivés basiques des hydrogènes phosphoré, antimonié et arsénié .....

SÉRIES PHOSPHORÉES, ARSÉNIÉES ET ANTIMONIÉES 498
AMIDES 503

Monamides 504
Monamides primaires 504
Monamides secondaires 506
Monamides tertiaires 510
Diamides 516
Diamides primaires 516
Diamides secondaires 517
Diamides tertiaires 520

Pages.

Triamides ... 522
Phosphides ... 523

AMIDES MÉTALLIQUES ... 524
ACIDES DIAMINES-AMIDIQUES ... 533
ACIDES DIAMIDIQUES ... 534
SUBSTITUTIONS INVERSES ... 535

Tableau des principaux alcaloïdes artificiels ... 537

RECHERCHE DES ALCALIS ORGANIQUES DANS UN CAS D'EMPOISONNEMENT ... 548

ALCALIS NATURELS SOLIDES ET FIXES ... 553
BASES EXTRAITES DE L'OPIUM ... 553

MORPHINE ... 553
ESSAI DES OPIUMS ... 557
SELS DE MORPHINE ... 559

Chlorhydrate de morphine ... 560
Iodhydrate de morphine ... 560
Fluorhydrate de morphine ... 560
Chlorate et perchlorate de morphine ... 560
Sulfocyanhydrate de morphine ... 560
Sulfate de morphine ... 561
Acétate de morphine ... 561
Tartrates de morphine ... 561
Méconate de morphine ... 561
Urate de morphine ... 561

CODÉINE ... 562
SELS DE CODÉINE ... 565

Chlorhydrate de codéine ... 565
Iodhydrate de codéine ... 565
Azotate de codéine ... 565
Sulfate de codéine ... 565
Phosphate de codéine ... 565
Sulfocyanhydrate de codéine ... 566
Oxalate de codéine ... 566

NARCOTINE ... 566
SELS DE NARCOTINE ... 569

Chlorhydrate de narcotine ... 570
Chloroplatinate de narcotine ... 570
Chloromercurate de narcotine ... 570
Sulfate de narcotine ... 570
Acétate de narcotine ... 571

MÉCONINE ... 571
NARCÉINE ... 572

Pages.

THÉBAÏNE 573

PAPAVÉRINE 573

Porphyroxine 574

Pseudomorphine. — Opianine. — Chélidonine. — Chélérythrine. — Glaucine. Glaucopicrine 575

ALCALIS DES QUINQUINAS 575

QUININE 576

SELS DE QUININE 578

Chlorhydrate de quinine 578

Iodhydrates de quinine 579

Fluorhydrate de quinine 579

Azotate de quinine 579

Chlorate et perchlorate de quinine 579

Iodate et periodate de quinine 579

Sulfates de quinine 579

Sulfate de quinine du commerce, ou sulfate bibasique 580

Sulfate de quinine neutre 585

Hyposulfate de quinine 585

Hyposulfite de quinine 585

Phosphate de quinine 585

Arsénite de quinine 585

Carbonate de quinine 585

Mellitate de quinine 585

Ferrocyanate de quinine 586

Ferricyanate de quinine 586

Sulfocyanhydrate de quinine 586

Platinocyanates de quinine 586

Cyanurate de quinine 586

Oxalates de quinine 586

Formiate de quinine 587

Acétate de quinine 587

Tartrates de quinine 587

Citrate de quinine 587

Lactate de quinine 587

Tannate de quinine 587

Quinate de quinine 587

Gallate de quinine 587

Valérianate de quinine 588

QUINOÏDINE. — QUINIDINE 588

QUINICINE 589

CINCHONINE 589

SELS DE CINCHONINE 591

Chlorhydrates de cinchonine 591

Iodhydrate de cinchonine 591

Fluorhydrate de cinchonine 592

Pages.

Azotate de cinchonine ... 592
Chlorate et perchlorate de cinchonine ... 592
Iodate et periodate de cinchonine ... 592
Sulfates de cinchonine ... 592
Hyposulfite et hyposulfate de cinchonine ... 592
Phosphate de cinchonine ... 593
Arséniate de cinchonine ... 593
Carbonate de cinchonine ... 593
Ferrocyanate de cinchonine ... 593
Cyanurate de cinchonine ... 593
Ferricyanate de cinchonine ... 593
Sulfocyanhydrate de cinchonine ... 593
Mellitate de cinchonine ... 593
Chromate de cinchonine ... 593
Acétate de cinchonine ... 594
Oxalates de cinchonine ... 594
Formiate de cinchonine ... 594
Tartrates de cinchonine ... 594
Tannate de cinchonine ... 594
Quinate de cinchonine ... 594

CINCHONICINE ... 594
CINCHONIDINE ... 595
ARICINE (CINCHOVATINE) ... 595

Pitoxine. — Blanquinine. — Huanoquine. — Paricine. — Pseudo-quinine ... 596

ESSAI DES QUINQUINAS ... 596
SOLANINE ... 600
ALCALIS DES STRYCHNÉES ... 601
STRYCHNINE ... 601
SELS DE STRYCHNINE ... 604

Chlorhydrate de strychnine ... 604
Bromhydrate de strychnine ... 604
Iodhydrate de strychnine ... 604
Fluorhydrate de strychnine ... 604
Azotate de strychnine ... 604
Chlorate et perchlorate de strychnine ... 605
Iodate et periodate de strychnine ... 605
Sulfates de strychnine ... 605
Carbonate et crotonate de strychnine ... 605
Mellitate de strychnine ... 605
Phosphates de strychnine ... 605
Cyanhydrate de strychnine ... 606
Ferrocyanates de strychnine ... 606
Ferricyanate de strychnine ... 606
Cyanomercurates de strychnine ... 606
Sulfocyanhydrate de strychnine ... 606
Chromate de strychnine ... 606

Pages.

Oxalates de strychnine 606
Acétate de strychnine 607
Tartrates de strychnine 607
Tannate de strychnine 607

BRUCINE 607
SELS DE BRUCINE 608
IGASURINE 609
BASES DU PEGANUM HARMALA 610
HARMALINE. — HARMINE 610
BÉBÉERINE 612
BERBÉRINE 613
SELS DE BERBÉRINE 614

ALCALIS ORGANIQUES NATURELS LIQUIDES ET VOLATILS 615

CONINE 615

ACTION DU CHLORE ET DU BROME SUR LA CONINE 617

MÉTHYLCONINE 617
ÉTHYLCONINE. — DIÉTHYLCONINE 618

TABAC 619

CULTURE DU TABAC 620
EXAMEN CHIMIQUE DU TABAC 623
NICOTINE 626
SELS DE NICOTINE 628
Chlorhydrate de nicotine 629
Chloroplatinate de nicotine 629
Chloroplatinites de nicotine 629
Chloromercurates de nicotine 629
Iodomercurates de nicotine 630
Azotate de nicotine et d'argent 630
Sulfate de nicotine 630
Phosphate de nicotine 630
Oxalate de nicotine 630

IODONICOTINE 631
MÉTHYLNICOTINE 631
ÉTHYLNICOTINE 632
AMYLNICOTINE 633
NICOTIANINE 633
ACIDES DU TABAC 634
Acide malique. — Acide citrique 634
Acide oxalique. — Acide pectique 635

MATIÈRES AZOTÉES DU TABAC 636
ANALYSE DES TABACS 636
Dosage des cendres 636

Pages.

Dosage de la nicotine 638
Dosage de l'ammoniaque 640
Dosage de l'acide azotique 641
Dosage de l'acide acétique 645
Dosage des acides malique, citrique et oxalique 645
Dosage de l'acide pectique 646
Dosage des matières azotées 647
Dosage des résines 647
Dosage de la matière cellulosique 647

FABRICATION DU TABAC 647
PRÉPARATION GÉNÉRALE DES FEUILLES 647
FABRICATION DU TABAC A PRISER 648
FABRICATION DES ROLES 657
FABRICATION DES TABACS A FUMER, OU SCAFERLATIS 657
CIGARES 662
COMBUSTIBILITÉ DU TABAC 663
CONSOMMATION DU TABAC 665
CAFÉINE. — THÉINE 666
SELS DE CAFÉINE 667

Chlorhydrate de caféine 667
Chloroplatinate de caféine 667
Chloromercurate de caféine 667
Cyanomercurate de caféine 668
Chloraurate de caféine 668
Azotate de caféine et d'argent 668
Sulfate de caféine 668
Tannate de caféine 668
Chloroginate de caféine et de potasse 668

ACTION DU CHLORE ET DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA CAFÉINE 669

CAFÉ 670
THÉOBROMINE 672
SELS DE THÉOBROMINE 673

Chlorhydrate de théobromine 673
Chloroplatinate de théobromine 673
Chloromercurate de théobromine 673
Azotate de théobromine 673
Azotate de théobromine et d'argent 673
Tannate de théobromine 673

CURARE, OU POISON DES FLÈCHES DES SAUVAGES AMÉRICAINS 674

Curarine 674

PIPÉRINE 676
PIPÉRIDINE 677
SELS DE PIPÉRIDINE 679

Pages.

Chlorhydrate de pipéridine ... 679
Iodhydrate de pipéridine ... 679
Chloroplatinate de pipéridine ... 679
Azotate de pipéridine ... 679
Sulfate de pipéridine ... 679
Oxalate de pipéridine ... 679

MÉTHYLPIPÉRIDINE ... 679
ÉTHYLPIPÉRIDINE ... 680
AMYLPIPÉRIDINE ... 681
ALCALIS ORGANIQUES PEU CONNUS ... 681

ALCALIS ARTIFICIELS ... 685

BASES EXTRAITES DE L'HUILE DE HOUILLE ... 685
KYANOL OU ANILINE ... 685
CHLORANILINE ... 694
ANILINE BICHLORÉE ... 695
ANILINE TRICHLORÉE ... 695
FORMYLDIPHÉNYLDIAMINE ... 695
BROMANILINE ... 695
BIBROMANILINE ... 696
IODANILINE ... 696
CYANILINE ... 697
MÉLANILINE ... 698
NITRANILINE ... 699
BINITRANILINE ... 700
ÉTHYLANILINE ... 701
MÉTHYLÉTHYLANILINE ... 702
BIÉTHYLANILINE ... 702
HYDRATE D'OXYDE DE TRIÉTHYLPHÉNYLAMMONIUM ... 702
MÉTHYLANILINE ... 703
AMYLANILINE ... 703
AMYLÉTHYLANILINE ... 703
AMYLMÉTHYLANILINE ... 703
BIAMYLANILINE ... 704
HYDRATE D'OXYDE DE MÉTHYLÉTHYLAMYLPHÉNYLAMMONIUM ... 704
CÉTYLANILINE ... 704
BICÉTYLANILINE ... 704
ÉTHYLÈNE. — PHÉNYLAMINE ... 705
MATIÈRES TINCTORIALES DÉRIVÉES DE L'ANILINE ... 706

Violet d'aniline. — Violine ... 706
Fuchsine ... 707
Constitution des matières tinctoriales dérivées de l'aniline ... 708

LEUKOL, OU QUINOLÉINE ... 711
BLEU DE QUINOLÉINE OU DE CHINOLINE ... 712

Pages.

PYRRHOL. — PICOLINE. — PYRIDINE. — LUTIDINE. — LÉPIDINE. — COLLIDINE. — PARVOLINE. — PÉTININE. ... 713
BASES DÉRIVÉES DE L'ESSENCE DE MOUTARDE ... 716

ALCALIS DÉRIVÉS DES RADICAUX ALCOOLIQUES ... 717

ÉTHYLAMINE ... 717
SELS D'ÉTHYLAMINE ... 721

Chlorhydrate d'éthylamine ... 721
Chlorures doubles de platine et d'éthylamine ... 721
Carbonate d'éthylamine ... 721
Oxalate d'éthylamine ... 721
Sulfhydrate d'éthylamine ... 721
Azotate d'éthylamine ... 721
Sulfate d'éthylamine ... 722

ACTION DE L'ÉTHER BROMHYDRIQUE SUR L'ÉTHYLAMINE ... 722

BIÉTHYLAMINE. — TRIÉTHYLAMINE ... 722
OXYDE HYDRATÉ DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM ... 723
HYDRATE D'OXYDE DE MÉTHYLTRIÉTHYLAMMONIUM ... 724
HYDRATE D'OXYDE D'AMYLTRIÉTHYLAMMONIUM ... 724
BIÉTHYLAMYLAMINE ... 724
HYDRATE D'OXYDE DE MÉTHYLBIÉTHYLAMYLAMMONIUM ... 724
MÉTHYLÉTHYLAMYLAMINE ... 725
MÉTHYLAMINE ... 725
SELS DE MÉTHYLAMINE ... 726

ACTION DE L'ÉTHER MÉTHYLBROMHYDRIQUE SUR LA MÉTHYLAMINE ... 727

BIMÉTHYLAMINE. — TRIMÉTHYLAMINE ... 727
HYDRATE D'OXYDE DE TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM ... 728
AMYLAMINE ... 729

ACTION DE L'ÉTHER AMYLBROMHYDRIQUE SUR L'AMYLAMINE ... 730

BIAMYLAMINE. — TRIAMYLAMINE ... 730
OXYDE HYDRATÉ DE TÉTRAMYLAMMONIUM ... 730
BUTYLAMINE, OU PÉTININE ... 731
TRICÉTYLAMINE ... 731
CAPRYLAMINE ... 732
ALLYLAMINE. — PROPYLAMINE ... 732
CYANÉTHOLINE ... 732

BASES D'ORIGINE ANIMALE ... 733
BASES PHOSPHORÉES ... 734

TRIÉTHYLPHOSPHINE ... 735
HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHÉTHYLIUM ... 738
HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHOMÉTHYLTRIÉTHYLIUM ... 740

Pages.

HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHAMYLTRIÉTHYLIUM ... 740
TRIMÉTHYLPHOSPHINE ... 740
HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHOMÉTHYLIUM ... 741
HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHÉTHYLTRIMÉTHYLIUM ... 742
HYDRATE D'OXYDE DE PHOSPHAMYLTRIMÉTHYLIUM ... 742

CORPS NEUTRES ... 743

TISSUS DES VÉGÉTAUX ... 743

LIGNEUX ... 743
CELLULOSE ... 743
MATIÈRE INCRUSTANTE ... 745

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES TISSUS DES VÉGÉTAUX ... 746
PRINCIPES IMMÉDIATS QUI COMPOSENT LES TISSUS DES VÉGÉTAUX. 748

Tableau de l'action des réactifs sur les organes élémentaires des végétaux ... 749

CORPS CELLULOSIQUES ... 750
CORPS ÉPIANGIOTIQUES ... 752
PECTOSE ET SES DÉRIVÉS ... 754
CUTOSE ... 754
SUBÉRINE ... 759
FUNGINE ... 759

ÉTUDE DES ORGANES ÉLÉMENTAIRES DES VÉGÉTAUX ... 761

TISSUS UTRICULAIRES ... 761

Caractères anatomiques des tissus utriculaires ... 761
Caractères chimiques des cellules épidermiques ... 764
Caractères chimiques des cellules subéreuses ... 765
Caractères chimiques des cellules corticales ... 765
Caractères chimiques des rayons médullaires ... 766
Caractères chimiques du parenchyme de la moelle ... 766
Caractères chimiques du tissu cellulaire, des racines des feuilles et des fruits ... 767
Caractères chimiques du tissu utriculaire des champignons ... 767

FIBRES ... 768

Caractères anatomiques des fibres ... 768
Caractères chimiques des fibres corticales ... 769
Caractères chimiques des fibres ligneuses ... 769

VAISSEAUX ET TRACHÉES ... 770

Caractères anatomiques des trachées ... 770
Caractères anatomiques des vaisseaux annulaires et réticulés ... 771
Caractères anatomiques des vaisseaux rayés ... 772
Caractères anatomiques des vaisseaux ponctués ... 772
Caractères anatomiques des vaisseaux laticifères ... 772

Pages.

Caractères chimiques des vaisseaux et des trachées..... 773

NUCLÉUS ET PROTOPLASMA..... 773
RAPHIDES..... 774

DIFFÉRENTES PARTIES DES VÉGÉTAUX CONSIDÉRÉES AU POINT DE VUE ANATOMIQUE ET CHIMIQUE..... 776

Caractères anatomiques de la tige des plantes dicotylédonées..... 776
Moelle..... 778
Bois..... 779
Rayons médullaires. — Écorce..... 781
Fibres corticales ou liber..... 783
Caractères anatomiques de la tige des plantes monocotylédonées..... 785
Caractères anatomiques de la tige des plantes acotylédonées..... 786
Caractères chimiques des tiges des plantes dicotylédonées, monocotylédonées et acotylédonées..... 787
Épiderme..... 787
Cellules subéreuses. — Cellules corticales. — Fibres corticales..... 788
Fibres ligneuses, rayons médullaires, trachées et vaisseaux..... 788
Parenchyme de la moelle..... 789
Caractères anatomiques des racines..... 789
Caractères chimiques des racines..... 790
Épiderme. — Fibres et vaisseaux. — Tissu cellulaire..... 791
Caractères anatomiques des feuilles..... 791
Caractères chimiques des feuilles..... 793
Épiderme. — Fibres. — Vaisseaux. — Parenchyme utriculaire..... 794
Caractères anatomiques des fleurs..... 794
Calice. — Corolle..... 794
Étamine. — Pollen..... 795
Favilla..... 796
Pistil..... 796
Fleurs considérées au point de vue chimique..... 797
Substance grasse extérieure du pollen..... 797
Examen des principes immédiats qui constituent le pollen..... 797
Caractères anatomiques des fruits..... 798
Épicarpe..... 798
Mésocarpe, ou sarcocarpe de Richard. — Endocarpe..... 799
Concrétions pierreuses des poires. — Testa, ou membrane épidermique des fruits..... 799
Périsperme..... 800
Poils et glandes..... 800

CONTENU DES ORGANES..... 801

LATEX. — CAMBIUM..... 801
MATIÈRE COLORANTE VERTE DES FEUILLES..... 804

Phylloxanthine. — Phyllocyanine. — Phylloxanthéine..... 804

MATIÈRES COLORANTES DES FLEURS..... 809

Pages.
Matière colorante bleue des fleurs (cyanine) ... 809
Matière colorante rose ... 810
Matière colorante jaune insoluble dans l'eau (xanthine) ... 811
Matière colorante jaune insoluble dans l'eau (xanthéine) ... 811

GOMMES ... 813

ARABINE ... 813
CÉRASINE ... 814
BASSORINE ... 814
CARACTÈRES PARTICULIERS DES GOMMES DU COMMERCE ... 815

Gomme arabique ... 815
Gomme de cerisier ... 817
Gomme adragante ... 817

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION ET LA PRODUCTION DES GOMMES ... 819

Acide métagummique. — Acide gummique ... 820
Acide mucique ... 825

MUCATES ... 825

Mucates de potasse ... 826
Mucates de soude ... 826
Mucate d'ammoniaque ... 826
Mucate de lithine ... 826
Mucate de baryte ... 826
Mucate de strontiane ... 826
Mucate de chaux ... 826
Mucate de magnésie ... 827
Mucates d'alumine ... 827
Mucate de protoxyde de fer ... 827
Mucate de sesqui-oxyde de chrôme et de potasse ... 827
Mucates de plomb ... 827
Mucate de cuivre ... 827
Mucate d'argent ... 827
Mucate de mercure ... 828

ACIDE PYROMUCIQUE ... 828
PYROMUCATES ... 828

Pyromucate de potasse ... 828
Pyromucate de soude ... 829
Pyromucates de baryte, de strontiane et de chaux ... 829
Pyromucate de protoxyde de fer ... 829
Pyromucate de nickel ... 829
Pyromucate de zinc ... 829
Pyromucate de plomb ... 829
Pyromucate de cuivre ... 829
Pyromucate d'argent ... 829
Pyromucate de mercure ... 829

Pages.

MUCAMIDE. — PYROMUCAMIDE. — PYROMUCAMIDE BI-AMIDÉE..... 829

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES BOIS..... 830
CENDRES DES VÉGÉTAUX..... 850

Tables des incinérations et analyses de de Saussure..... 852
Tableau des analyses de M. Berthier..... 863

RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES PRINCIPALES FAMILLES DU RÈGNE VÉGÉTAL..... 868

Chlore. — Acide sulfurique..... 868
Acide phosphorique. — Acide silicique..... 870
Potasse. — Soude..... 871
Chaux..... 872
Magnésie. — Alumine. — Oxydes de fer et de manganèse..... 873

RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS INORGANIQUES DANS LES DIVERS ORGANES DES PLANTES..... 878

TOURBE..... 885

CARACTÈRES CHIMIQUES DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX..... 896

CONSERVATION DU BOIS..... 899
Procédés par immersion..... 900
Procédés par pression en vase clos..... 901
Procédés fondés sur le déplacement de la séve..... 905

COMPOSÉS ULMIQUES..... 909

LIÉGE..... 911

FIBRES TEXTILES..... 915

Coton..... 917
Chanvre..... 919
Chanvre pite. — Chanvre de Manille..... 921
Chanvre de la Nouvelle-Zélande..... 921
Fibres du bananier..... 922
Lin..... 922
Fibres diverses..... 929
Mâ de la Chine. — Pinâ. — Jute. — China-grass..... 929
Caractères distinctifs des fibres textiles..... 929

PAPIER..... 931

FABRICATION DU PAPIER..... 933

Papier dit pelure d'oignon. — Papier serpente. — Papier joseph, ou papier de soie. — Papier brouillard..... 941
Papier à filtre. — Papier de Chine. — Papier de couleur. — Papier d'emballage et papier à sucre. — Papier goudron..... 942
Papiers colorés. — Papiers à calquer. — Papier de paille. — Papier pour aiguilles. — Papier de sûreté. — Papier timbré..... 943

Pages.

Carton. — Carton-pierre. — Carton bitumé 944
Papiers verrés et émerisés 945
Parchemin végétal 945

PYROXYLINE 945
PYROXYLE, POUDRE-COTON, FULMI-COTON 945
SUR LA FORCE BALISTIQUE DU PYROXYLE COMPARÉE A CELLE DES DIVERSES POUDRES 953
TIR AU FUSIL-PENDULE 953
TIR AU CANON-PENDULE 955
TIR AU MORTIER-ÉPROUVETTE 956
GÉNÉRALITÉS SUR LA FABRICATION DU PYROXYLE 957
MATIÈRES FULMINANTES PRODUITES PAR L'ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE CONCENTRÉ SUR DIVERSES MATIÈRES ORGANIQUES 959

MATIÈRES AMYLACÉES 960

RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS PHYSIOLOGIQUES FAITES SUR LES MATIÈRES AMYLACÉES 960

Tableau de la grosseur des grains d'amidon 974

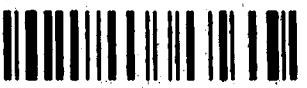
ALEURONE 977
AMIDON 978

Diastase 983
Dextrine 984

PYRODEXTRINE 986
INULINE 986
LICHÉNINE 988
EXTRACTION DE L'AMIDON 988
EXTRACTION DE LA FÉCULE 992
GLUTEN 999
PAIN 1001

Nouveaux procédés de mouture et de panification 1017

FIN DE LA TABLE.


00034063

Digitized with financial assistance from the
Government of Maharashtra
on 28 March, 2016